



Cristales Líquidos Columnares. Semiconductores Orgánicos con Alta Movilidad de Portadores de Carga

Ángela Benito Hernández

Memoria presentada para aspirar al grado de
Doctor en Química Orgánica

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Química Orgánica

Madrid, 2019



Cristales Líquidos Columnares. Semiconductores Orgánicos con Alta Movilidad de Portadores de Carga

Ángela Benito Hernández

Director:

Dra. Berta Gómez-Lor Pérez

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Química Orgánica

Madrid, 2019

Parte del trabajo descrito en esta memoria ha servido como contribución a los siguientes trabajos:

- “*High-Mobility Self-Assembling Triuxenone-Based n-Type Organic Semiconductors*” Gómez-Esteban, S.; Benito-Hernández, A.; Termine, R.; Hennrich, G.; López Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 1-9. (Introducción en esta tesis)
- “*High Hole Mobility in Triindole-Based Columnar phases: Removing the Bottleneck of Homogeneous Macroscopic Orientation*” Benito-Hernández, A.; Pandey, U.K.; Cavero, E.; Termine, R.; García-Frutos, E.M.; Serrano, J.L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 117. (Capítulo 1 en esta tesis)
- “*Solution-processed N-trialkylated triindoles for organic field effect transistors*” Ruiz, C.; Arrechea-Marcos, I.; Benito-Hernández, A.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge-Bravo, A.; López Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-Lor, B. *J. Mater. Chem. C* **2018**, 6, 50-56. (Capítulo 1 en esta tesis)
- “*Fused donor–acceptor π -conjugated diazatruxenones: synthesis and electronic properties*” Benito-Hernández, A.; El-Sayed, M.; López Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Gómez-Lor, B. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 1748-1755. (Capítulo 3 en esta tesis)

ÍNDICE

Introducción

I.1. Semiconductores orgánicos	3
I.2. Semiconductores orgánicos y orden supramolecular	9
- Semiconductores cristalinos	9
- Materiales poliméricos	12
- Cristales líquidos	14
I.3. Cristales líquidos	15
I.4. Cristales líquidos discóticos columnares	17
- Transporte de carga en cristales líquidos columnares	19
- Materiales basados en triindol	23
- Materiales basados en truxenona	26
I.5. Precedentes en la síntesis de triindol	28
I.6- Precedentes en la síntesis de truxenona	31
I.7. Implementación del triindol en dispositivos electrónicos: Aplicaciones	33
I.8. Implementación de la truxenona en dispositivos electrónicos: Aplicaciones	38

Objetivos

Objetivos	43
-----------	----

Capítulo 1. N-Trialkyl Triindol Hexasustituido

1.1. Síntesis de nuevos derivados de triindol	47
1.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	49
1.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN	51
1.4. Estudio de sus propiedades mesomórficas	54
1.5. Estructura cristalina	58
1.6. Medidas experimentales de los valores de movilidad	64
1.7. Conclusiones	67

Capítulo 2. N-Trialquil Trisustituido

2.1. Síntesis de nuevos derivados de triindol trisustituidos con cadenas largas en la periferia	71
2.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	73
2.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN	75
2.4. Estudio de sus propiedades mesomórficas	76
2.5. Incorporación de grupos polares en la periferia de la plataforma	78
2.6. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	80
2.7. Estructura cristalina	85
2.8. Estudio de sus propiedades mesomórficas	88
2.9 Cálculos teóricos	92
2.10 Conclusiones	92

Capítulo 3. Diazatruxenona

3.1. Síntesis de nuevos derivados a partir de diazatruxenona	97
3.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	101
3.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN	107
3.4. Estructura cristalina	109
3.5 Cálculos teóricos	118
3.6 Conclusiones	120

Capítulo 4. N-Dialquil Diazatruxenona Disustituída

4.1. Síntesis de nuevos derivados de diazatruxenona funcionalizados con cadenas largas en la periferia	123
4.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	125
4.3. Estudio de sus propiedades mesomórficas	128
4.4. Síntesis de nuevos derivados de diazatruxenona funcionalizados con grupos de diferente naturaleza electrónica en la periferia	131
4.5. Estudio de sus propiedades ópticas y redox	132
4.6. Estudio de sus propiedades mesomórficas	139
4.7. Conclusiones	148

Conclusiones generales

Conclusiones	153
--------------	-----

Experimental. Métodos y materiales

Métodos	157
---------	-----

Preparación de los materiales	159
-------------------------------	-----

Anexos

Anexos	182
--------	-----

Introducción

I.1. Semiconductores orgánicos

En las dos últimas décadas la electrónica orgánica, basada en el desarrollo de sistemas π -conjugados (pequeñas moléculas y/o polímeros) como semiconductores orgánicos, ha experimentado un enorme desarrollo. Este campo, ha pasado en pocos años de moverse en un nivel de investigación básico al desarrollo de dispositivos que ya están siendo comercializados como es el caso de los OLEDs. Este impresionante desarrollo ha sido posible gracias a la aparición de nuevos materiales funcionales, el control de su morfología y la mejora de la arquitectura de los dispositivos electrónicos que los incorporan.^{1,2}

La utilización de semiconductores orgánicos, como componentes activos en dispositivos electrónicos, presenta interesantes ventajas frente a los semiconductores inorgánicos tales como: bajo coste de síntesis, compatibilidad con diversos sustratos y, en muchos casos, fácil procesado en disolución. Esto permite la fabricación de una nueva generación de dispositivos flexibles, de bajo coste y peso ligero, difícilmente accesibles mediante el empleo de la electrónica convencional basada en silicio.³ Así mismo, un aspecto a destacar, es la gran versatilidad que ofrece la síntesis orgánica, que permite acceder a una gran variedad de estructuras moleculares y proporcionar de esta manera, un control sobre las propiedades finales difícil de alcanzar en otro tipo de materiales.

A pesar de estas ventajas, los semiconductores orgánicos presentan serias limitaciones cuando las comparamos con sus análogos inorgánicos, como es una menor estabilidad y propiedades de transporte mucho menos eficientes que las que muestra por ejemplo el silicio cristalino. Por este motivo no se espera que los semiconductores orgánicos sustituyan a los inorgánicos, sino que los complementen, dando lugar a nuevos nichos de aplicación, permitiendo obtener dispositivos a los que sería imposible acceder con la electrónica convencional.

Como ya se mencionó, entre los dispositivos más desarrollados hasta el momento se encuentran los OLEDs, presentes ya de forma habitual en la tecnología que utilizamos. Además, existen otros dispositivos electrónicos cuyo desarrollo se encuentra

¹ Klauk, H. *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*. Wiley- VCH: Weinheim **2006**.

² Klauk, H. *Organic Electronics: More Materials and Applications*. Wiley- VCH: Weinheim **2012**.

³ Samori, P.; Palermo, V.; Feng, X. *Flexible Carbon-based Electronics*. Wiley **2019**.

muy avanzado como son las células fotovoltaicas orgánicas (OPV) o los transistores de efecto campo (OFET) (Figura I.1).

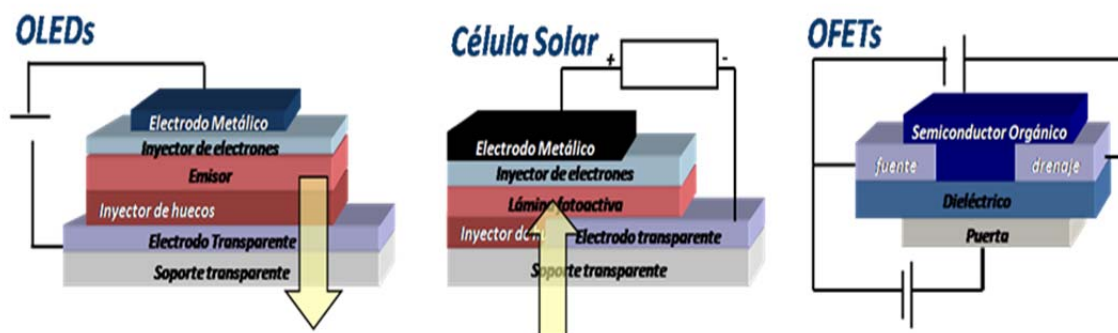


Figura I.1. Arquitectura de un OLED, OPV y de un OFET.

Todos estos dispositivos implican el transporte de carga como el proceso principal en su operación. La eficiencia del transporte de carga⁴, dentro de los materiales semiconductores orgánicos desempeña un papel clave en el rendimiento de los dispositivos, cuantificada por la movilidad (μ) del portador de carga, definido como la velocidad de los huecos o electrones, bajo un campo eléctrico aplicado y representado a través de la relación $V = \mu E$.

Los distintos dispositivos están basados en estructuras multicapas en los que distintos materiales: electrodos, semiconductores, capas ópticamente activas..., se combinan, para dar lugar a la funcionalidad final. Con el fin de facilitar la inyección de carga y minimizar las barreras energéticas entre capas, los niveles de energía HOMO y LUMO de los semiconductores orgánicos (equivalentes a la banda de conducción y valencia de los semiconductores inorgánicos) han de cumplir ciertos requisitos.

⁴ Coropceanu, V.; Cornil, J.; Silva Filho, D.A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.

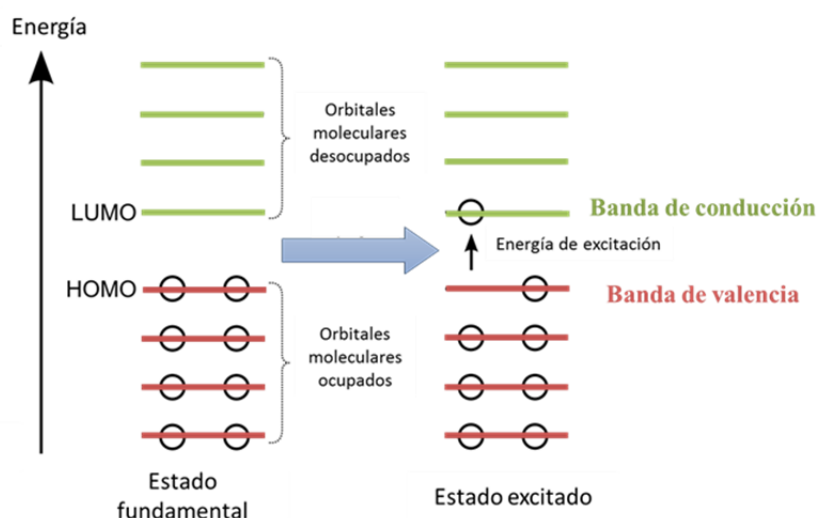


Figura I.2. Representación esquemática de las bandas HOMO y LUMO.

El nivel HOMO representa la energía requerida para extraer un electrón de una molécula, que se traduce en un proceso de oxidación, mientras el nivel LUMO representa la energía necesaria para inyectar a la molécula un electrón, lo que implica un proceso de reducción (Figura I.2). La oxidación y reducción de una molécula orgánica implica una transferencia electrónica y este fenómeno se puede evaluar mediante voltametría cíclica (VC). Con esto en mente, la energía de los orbitales frontera (HOMO, LUMO) se puede estimar midiendo los primeros potenciales redox, E_{ox} y E_{red} , con respecto al par redox de ferroceno/ferricinio y considerando un valor de -4,8 eV para el Fc con respecto al nivel cero del vacío.⁵

$$E(HOMO) = -[E_{ox} + 4.8] \text{ eV}$$

$$E(LUMO) = -[E_{red} + 4.8] \text{ eV}$$

El análisis de estos valores energéticos permite la cuantificación de las propiedades electrónicas además de ayudar a comprender mejor la reactividad de la molécula, ya que a mayor energía del orbital HOMO, mayor tendencia de la molécula a donar electrones; mientras que a menor energía del orbital LUMO, mayor será la tendencia a aceptar electrones.

⁵ Esta estimación se calcula mediante una aproximación despreciando los efectos del disolvente y usando el potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH), aproximadamente a -4,6 eV en el nivel de vacío, como el potencial del electrodo estándar (E^0) y un valor de 0,2 V para el ferroceno frente al ENH. a) Liu, Y.; Liu, M.S.; Li, X.-C.; Jen, A. K.-Y. *Chem. Matter.* **1998**, *10*, 3301-3304. b) A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, p 634. c) Pommerehne, J.; Vestwebwe, H.; Guss, W.; Mahrt, R.F.; Bässler, H.; Porsxh, M.; Daub. *J. Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551.

La diferencia de energía entre estas dos bandas, HOMO y LUMO, es lo que se conoce como *bandgap* (E_g). Este es un parámetro de gran utilidad para cuantificar las propiedades de los materiales orgánicos y, puede obtenerse a partir del estudio de las medidas espectroscópicas. La espectroscopía de absorción atribuye el valor de la transición HOMO-LUMO como la transición de menor energía que tiene lugar tras la absorción de un fotón. Asumiendo la aproximación que la primera transición electrónica desde el estado fundamental S_0 , al estado excitado S_1 , corresponde a la promoción de un electrón desde el nivel HOMO hasta el LUMO se puede calcular E_g , mediante la ecuación:

$$E_g = \frac{1240 \text{ nm eV}}{\lambda_{onset}(\text{nm})}$$

A partir de la combinación de estos dos métodos (VC y UV-visible), podemos estimar el valor de los orbitales frontera HOMO y LUMO para una molécula con propiedades semiconductoras. Para que un material pueda ser considerado semiconductor el valor del *bandgap* debe estar comprendido en el intervalo 1-3,5 eV. Si este valor es muy superior el material sería aislante y si fuera muy inferior, conductor. Las moléculas π -conjugadas, ricas en electrones, tradicionalmente se han utilizado como semiconductores *tipo p* (conducción de huecos). Estos sistemas poseen altos niveles de energía HOMO que permiten una fácil inyección de huecos y alta movilidad de los mismos. Las moléculas deficientes en electrones, o que presentan grupos fuertemente electrón-atrayente en su estructura, actúan generalmente como semiconductores *tipo n* (conducción de electrones). Estas moléculas presentan bajos niveles de energía LUMO, permitiendo la inyección de electrones en estos niveles.^{6,7,8}

Los materiales orgánicos semiconductores de *tipo n* han tenido un menor desarrollo que los de *tipo p*, ya que presentan problemas a la hora de su incorporación en dispositivos. Estos compuestos se caracterizan por tener una alta inestabilidad ambiental, por lo que deben ser encapsulados, evitando así su degradación en el dispositivo, lo que resulta en un sobre coste adicional en el proceso de fabricación del mismo. De igual modo, dentro de esta clasificación, debemos incluir a los materiales

⁶ Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z. N.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.

⁷ Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y. S.; Deppish, M.; Krause, A. M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6215.

⁸ Salman, S.; Ruiz-Delgado, M.C.; Coropceanu, V.; Brédas, J. L. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3593.

ambipolares, que son aquellos que presentan una eficiente inyección de carga tanto para electrones como para huecos.

Se han desarrollado diferentes modelos con el fin de poder explicar cómo se produce el transporte de carga en sistemas orgánicos, entre los que destacan el modelo de bandas y el modelo de *hopping*. Ambos modelos están basados en la consideración que el transporte se debe al movimiento de portadores de carga libres, electrones o huecos y va a depender en gran medida del orden estructural del material.



Figura I.3. Modelo de bandas.

El modelo de bandas (Figura I.3), semejante al empleado para los semiconductores inorgánicos, se utiliza habitualmente al evaluar las movilidades de cristales con altos valores de pureza. Para sistemas amorfos y materiales poliméricos, se aplica generalmente el modelo de *hopping* (Figura I.4), que considera que el transporte de carga se produce mediante transferencias electrónicas entre niveles energéticos localizados en moléculas próximas en el espacio.



Figura I.4. Modelo de *hopping*.

A pesar de esta sencilla diferenciación, la aplicación de un modelo u otro no es tan clara en la práctica y, es que los semiconductores orgánicos cristalinos se ven afectados igualmente por defectos estructurales que hacen que la aplicación del modelo de bandas no sea válida. Por otra parte, en determinados casos los polímeros con dominios cristalinos grandes presentan un comportamiento más semejante al de un sistema ordenado que al de uno amorfo, con lo cual su comportamiento será el de una banda de transporte de carga. Debido a estos desajustes en los requisitos necesarios para

la aplicación de un modelo u otro, el mecanismo de transporte de carga es objeto de continuo debate.^{9,10}

Actualmente la teoría más utilizada para el estudio del transporte de carga en sistemas orgánicos se basa en la teoría de transferencia electrónica de Marcus.¹¹ Según esta teoría la velocidad de transferencia electrónica entre moléculas próximas viene dada por la expresión:

$$k_t = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi K_B T}} t^2 \exp\left(-\frac{\lambda}{4K_B T}\right)$$

donde h y k_B son las constantes de Planck y Boltzmann respectivamente, T la temperatura, t , la integral de transferencia de carga y λ , la energía de reorganización interna. Estos dos últimos parámetros serán por tanto fundamentales para el transporte de carga dado que h , k y T son constantes.

La energía de reorganización interna (λ) representa la energía requerida por el sistema estructural para pasar de un estado inicial a un estado excitado, mientras que la integral de transferencia de carga (t) expresa el acoplamiento electrónico entre los orbitales de dos moléculas adyacentes, siendo el orden supramolecular el parámetro más importante para un transporte de carga eficiente. A partir del valor de la velocidad de transferencia es posible estimar la movilidad del correspondiente portador de carga mediante la expresión:

$$\mu = \frac{qd^2}{K_B T} K_{ET}$$

donde q es la carga del electrón y d la distancia entre moléculas.

Como se puede deducir de las expresiones anteriores la movilidad (μ), está estrechamente relacionada con el orden y la distancia intermolecular. Por consiguiente, los valores de movilidad más altos se han determinado en monocristales, con empaquetamientos cristalinos perfectamente ordenados. Sin embargo, un alto orden supramolecular puede comprometer el procesado del material. Así, los monocristales orgánicos suelen ser frágiles, quebradizos y difíciles de procesar y su incorporación en

⁹ McMahon, D.P.; Troisi, A. *ChemPhysChem*. **2010**, *11*, 2067-2074.

¹⁰ Liu, C.; Huang, K.; Park, W.-T.; Li, M.; Yang, T.; Liu, X.; Liang, L.; Minari, T.; Noh, Y.-Y. *Materials Horizons*. **2017**, *4*, 608-618.

¹¹ a) Marcus, R.A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599. b) da Silva-Filho, D. A.; Kim, E.-G.; Brédas, J.-L. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1073-1078.

dispositivos requiere generalmente su selección manual, aspecto que dificulta su aplicación práctica. En contrapartida los materiales poliméricos, en su mayoría amorfos son mucho más fáciles de procesar desde disolución formando películas homogéneas, pero generalmente muestran movilidades mucho más bajas que los materiales cristalinos. Una situación intermedia la encontramos en el uso de los cristales líquidos. Estos materiales con un orden supramolecular entre un sólido ordenado y un líquido desordenado, presentan cierto dinamismo que facilita su procesamiento mientras que se mantiene un alto orden supramolecular.

Desde esta perspectiva, a continuación, destacaremos los avances recientes producidos en el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos de alta movilidad. Las ventajas y desventajas de los diferentes tipos de materiales, clasificados según su orden supramolecular, se presentan con el objetivo final de conducir a una mejor comprensión de los factores que afectan a la movilidad del portador de carga. Como se mostrará, el orden supramolecular, el procesamiento y el transporte de carga en semiconductores orgánicos están directamente relacionados entre sí, y los esfuerzos en el desarrollo de nuevos candidatos se centran en alcanzar el delicado equilibrio entre el procesamiento y el rendimiento requerido para permitir que los semiconductores orgánicos entren en el mercado de forma masiva.¹²

I.2. Semiconductores orgánicos y orden supramolecular

- Semiconductores cristalinos

En el ámbito de los **materiales cristalinos**, el ejemplo más representativo es el pentaceno, **1** (Figura I.5), que presenta altos valores de movilidad ($3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),¹³ cuando las mediciones se realizan en películas cristalinas altamente ordenadas,¹⁴ mientras que su comportamiento es el de un aislante, en películas amorfas.¹⁵ A pesar de ser el pentaceno el semiconductor orgánico probablemente más estudiado, esta molécula presenta importantes limitaciones que impiden su aplicación a nivel industrial. La inestabilidad en el aire y su baja solubilidad en disolventes orgánicos son los principales problemas a los que se enfrenta.

¹² Ruiz, C.; García-Frutos, E. M.; Hennrich, G.; Gómez-Lor, B. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1428-1436.

¹³ Jurchescu, O.D.; Baas, J.; Palstra, T.T.M. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3061-3063.

¹⁴ Podzorov, V.; Menard, E.; Borissov, A.; Kiryukhin, V.; Rogers, J. A.; Gershenson, M. E. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 086602-086606.

¹⁵ Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. L. *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99-117.

La baja solubilidad es un problema común en muchos semiconductores orgánicos cristalinos, siendo crucial en la fabricación de dispositivos de bajo coste. La gran mayoría de dispositivos basados en estos materiales se forman por evaporación del semiconductor en condiciones de alto vacío y condensación sobre el sustrato deseado, lo que encarece en gran medida el coste de fabricación del dispositivo. Otra desventaja que muestran los semiconductores cristalinos es que pueden formar láminas con diferente grado de cristalinidad y mostrar fronteras de grano que disminuyen significativamente la movilidad μ . Este problema no lo presentan los monocristales, que tienen un menor número de defectos. La gran información que proporciona la resolución estructural de los materiales monocristalinos, los convierten en los sistemas ideales para lograr una mejor comprensión del transporte de carga en sistemas orgánicos. Un ejemplo es el caso de los monocristales de rubreno **2** (Figura I.5), que presentan movilidades superiores a $20 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.¹⁶ En el caso del rubreno la identificación de los ejes cristalinos de esta molécula, ha sido posible confirmar que los valores de μ más altos se alcanzan a lo largo de la dirección en la que el acoplamiento electrónico entre moléculas es mayor,¹⁷ si bien el origen de la alta movilidad que presenta esta molécula todavía es objeto de controversia.¹⁸

Con el fin de transformar semiconductores orgánicos insolubles en solubles, una estrategia muy empleada es la adición de cadenas o grupos voluminosos laterales. Un ejemplo que cabe destacar es el triisopropilsililetinil-pentaceno (TIPS), **3** (Figura I.5) desarrollado por Anthony y colaboradores.¹⁹ En este caso la funcionalización del anillo central del pentaceno lo protege de la oxidación, además de proporcionarle un alto grado de solubilidad en disolventes orgánicos comunes. Esta característica supone una importante ventaja para su procesado y ha permitido, por ejemplo la fabricación de OFETs basados en esta molécula incluso usando papel como sustrato.²⁰

Continuando con la búsqueda de nuevos semiconductores orgánicos más estables en contacto con el aire y evitar así su oxidación se han llevado a cabo diferentes modificaciones y estudios en el esqueleto de los acenos. Un ejemplo de ello es la incorporación en estas estructuras de anillos de tiofeno, compuestos **4-7** (Figura I.5).

¹⁶ Sundar, V. C.; Zaumseil, J.; Podzorov, J. V.; Menard, E.; Willett, R. L.; Someya, T.; Gershenson, M. E.; Rogers, J. A. *Science* **2004**, *303*, 1644–1646.

¹⁷ da Silva-Filho, D. A.; Kim, E.-G.; Brédas, J.-L. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1073–1078.

¹⁸ Nitta, J.; Miwa, K.; Komiyama, N.; Annese, E.; Fujii, J.; Ono, S.; Sakamoto, K. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 9645.

¹⁹ Anthony, J. E.; Brooks, J. S.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482–9483.

²⁰ Raghuwanshi, V.; Bharti, D.; Mahato, A. K.; Varun, I.; Tiwari, S. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, *11*, 8357–8364.

Esta estrategia mejora su estabilidad al aire, presumiblemente debido a una disminución de la energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO).^{21,22} Así mismo, se han reemplazado anillos de benceno del pentaceno por anillos de pirrol, tal como es el caso del indolocarbazol **8**. La ventaja de este enfoque es la versatilidad química, que ofrece la presencia de átomos de nitrógeno en el núcleo aromático, permitiendo el ajuste de sus propiedades electrónicas, solubilidad, o empaquetamiento funcionalizando las posiciones nitrogenadas.²³

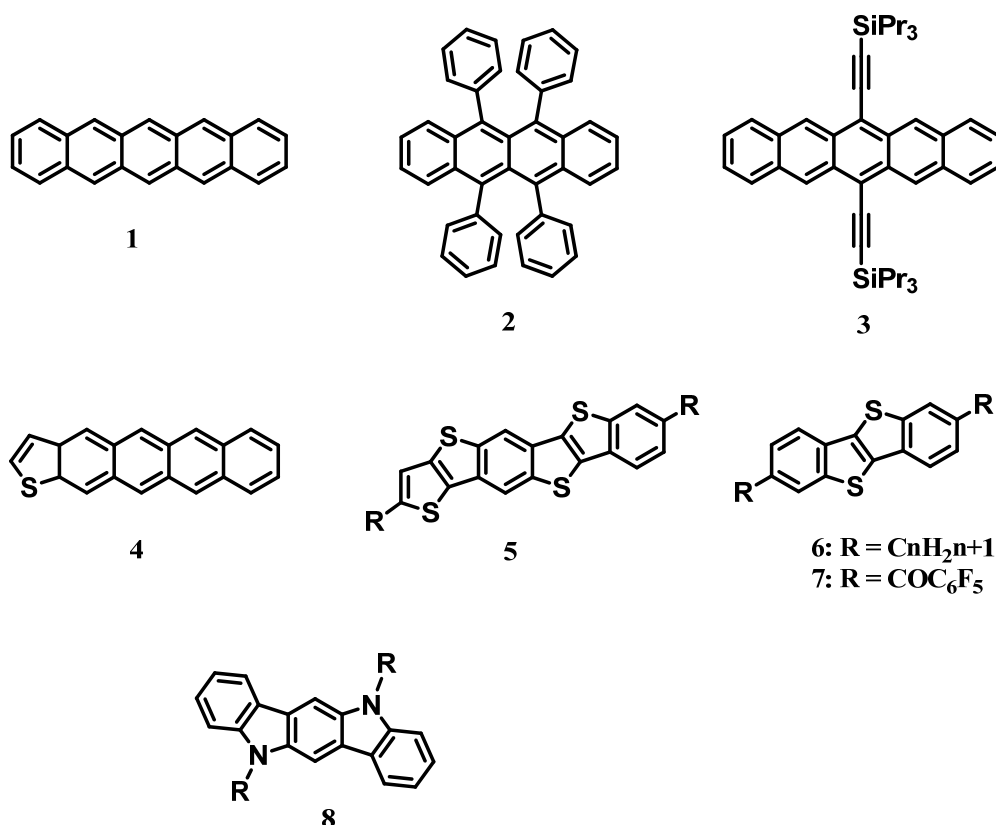


Figura I.5. Estructura química de diferentes acenos y heteroacenos.

Entre los heteroacenos se le debe prestar especial atención a los que incorporan tiofenos fusionados, tales como el benzo[*b*]benzo[4,5]tieno[2,3-*d*]tiofeno, **6** (Figura I.5), introducido por primera vez por Takimiya y colaboradores.²⁴ En este compuesto la unión de cadenas alquílicas largas en las posiciones 2 y 7 da lugar a derivados solubles que muestran buena estabilidad al aire. En estos materiales, la polarizabilidad inducida

²¹ Gao, P.; Beckmann, D.; Tsao, H. N.; Feng, X.; Enkelmann, V.; Baumgarten, M.; Pisula, W.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 213–216.

²² Tang, M. L.; Okamoto, T.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16002–16003.

²³ Boudreault, P. L.T.; Wakim, S.; Blouin, N.; Simard, M.; Tessier, C.; Tao, Y.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9125–9136.

²⁴ Takimiya, K.; Sakamoto, H. K.; Izawa, T.; Otsubo, T.; Kunugi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12604–12605.

por el azufre promueve el solapamiento intermolecular, y un aumento de la dimensionalidad electrónica, que se ve reflejado en movilidades de más de $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, en películas obtenidas simplemente por técnicas tales como *spin-coating*.²⁵ La optimización de las condiciones de procesado, tales como tipo de disolvente, temperatura, concentración..., ha dado lugar a movilidades en torno a $40\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en dispositivos procesados en disolución.²⁶ Por otra parte la sustitución de cadenas flexibles con grupos pentafluorofenil carbonilo (compuesto **7**) disminuye significativamente el valor del LUMO, confiriéndole un carácter semiconductor *tipo n* con valores de movilidad próximos a $1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.²⁷

- Materiales poliméricos

En el otro extremo se encuentran los semiconductores basados en **polímeros orgánicos**. Su descubrimiento en la década de los años 70, supuso el inicio del área de la electrónica orgánica. Dichos materiales pueden ser procesados mediante la utilización de técnicas de bajo coste lo que permitiría su implementación en dispositivos electrónicos de forma masiva. Sin embargo, los valores de movilidad en semiconductores poliméricos han sido tradicionalmente más bajos que los obtenidos con semiconductores cristalinos, principalmente debido al alto desorden molecular de estos materiales que son en su mayoría amorfos. Los polímeros conductores más ampliamente estudiados son los politiofenos **9**^{28,29,30} (Figura I.6). Estos compuestos destacan por su alta solubilidad, lo que permite la fabricación de películas uniformes.

En el caso de los politiofenos, los valores de movilidad medidos suelen estar por debajo de $10^{-3}\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, debido a la ausencia de un orden estructural a largo alcance. Estos valores aumentan significativamente en los poli (3-alciltiofenos) regioregulares, **10**. En estos materiales la fuerte interacción entre las cadenas alquílicas conduce a

²⁵ Ebata, H.; Izawa, T.; Miyazaki, E.; Takimiya, K.; Ikeda, M.; Kuwabara, H.; Yui, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732–15733.

²⁶ Yuan, Y.; Giri, G.; Ayzner, A.; Zoombelt, A.; Mannsfeld, S.; Chen, J.; Nordlund, D.; Toney, M.; Huang, J.; Bao, Z. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3005.

²⁷ Usta, H.; Kim, D.; Ozdemir, R.; Zorlu, Y.; Kim, S.; Ruiz Delgado, M. C.; Harbuzaru, A.; Kim, S.; Demirel, G.; Hong, J.; Ha, Y.-G.; Cho, K.; Facchetti, A.; Kim, M.-G. *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 5254–5263.

²⁸ Fichou, D. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 571.

²⁹ Chang, P.C.; Lee, J.; Huang, D.; Subramanian, V.; Murphy, A.; Fréchet J.M.J. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4783.

³⁰ Ponce-Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López Navarrete, J. T.; Ortí, E.; Viruela, P.M.; Milián, B.; Hotta, S.; Zotti, G.; Zecchin, S.; Vercelli, B. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 531.

estructuras laminares, en las que las unidades moleculares se encuentran a distancias próximas, resultando en valores en torno a $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

La tendencia general para obtener mejores valores de movilidad de carga en los materiales poliméricos es el aumento de su cristalinidad. Para ello se han incorporado por ejemplo unidades más rígidas como el tieno[3,2-*b*]tiofeno en la cadena principal del politiofeno **11**, con el fin de reducir la libertad conformacional. También se ha comprobado que las interacciones dador-aceptor pueden ayudar a aumentar el empaquetamiento de las cadenas poliméricas, mejorando así los valores de movilidad.^{31,32}

Esta estrategia ha sido ampliamente explotada utilizando diferentes dadores y aceptores, como se puede observar en los copolímeros **12-14** (Figura I.6), llegándose así a alcanzar valores de movilidad por encima de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Especialmente relevante es la alta movilidad ($3,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) encontrada en el copolímero **15**, constituido por la alternancia de unidades de indacenoditiofeno y benzotiadiazol.³³ En este caso se ha propuesto que la alta movilidad deriva de la elevada rigidez del esqueleto polimérico, junto con la tendencia a apilarse de las unidades de indacenoditiofeno, que permitirá el fácil “*hopping*” de los portadores de carga entre cadenas poliméricas.

³¹ Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12633-12665.

³² Kim, M.; Ryu, S. U.; Park, S. A.; Choi, K.; Kim, T.; Chung, D.; Park, T. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, 1904545.

³³ Zhang, X.; Bronstein, H.; Kronemeijer, A. J.; Smith, J.; Kim, Y.; Kline, R. J.; Richter, L. J.; Anthopoulos, T. D.; Sirringhaus, H.; Song, K.; Heeney, M.; Zhang, W.; McCulloch, I.; DeLongchamp, D. M. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2238.

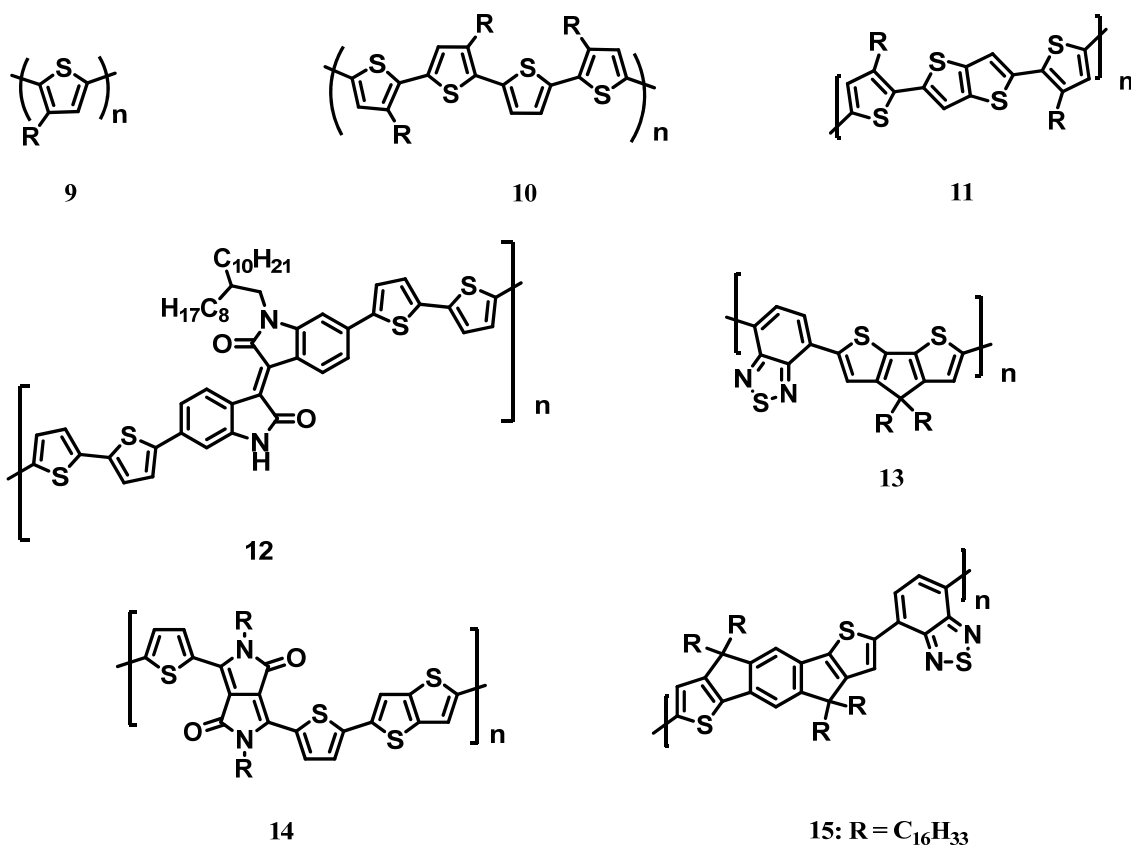


Figura I.6. Semiconductores poliméricos de alta movilidad.

A pesar de estos valores tan prometedores y su fácil procesado, que los convierte en candidatos idóneos para su incorporación en dispositivos, los materiales poliméricos presentan problemas de reproducibilidad, observándose variaciones notables en el peso molecular entre polímeros obtenidos en distintos lotes, que se traduce también en distintas propiedades de transporte. Además, se ha observado que la cristalinidad es un factor clave en la mejora del transporte de carga en los polímeros, que es altamente anisotrópico requiriéndose un control preciso de la organización del material y su alineación para lograr movilidades óptimas. Estos aspectos complican su implantación en el dispositivo, perdiéndose algunas de las características más interesantes de los polímeros en términos de procesado.

Una situación intermedia entre los semiconductores orgánicos basados en cristales (elevado orden, difícilmente procesables debido a su fragilidad) y los polímeros orgánicos (fácilmente procesables, menor orden) la tenemos en los **cristales líquidos**. En un esfuerzo para preparar películas con un solo dominio, la naturaleza de los cristales líquidos se ha previsto como una alternativa muy prometedora para la obtención de semiconductores orgánicos con movilidades altas. Los cristales líquidos

presentan la ventaja de que pueden ser fácilmente alineados en las fases líquidos-cristalinas y, lo que es más importante, gracias a su naturaleza fluida, permiten la auto-reparación de defectos del material facilitando su ordenación una vez procesados.³⁴ A estos materiales le dedicaremos un apartado diferente por ser objeto principal de estudio en esta tesis.

I.3. Cristales líquidos

El estado cristal líquido lo podemos definir como un estado termodinámicamente estable de la materia con un grado de orden molecular intermedio entre el sólido ordenado cristalino, en que las moléculas poseen orden orientacional y posicional, y el líquido desordenado, en el que las moléculas fluyen libremente (Figura I.7).



Figura I.7. Representación esquemática de las fases: cristal, cristal líquido, y líquida, de un material con propiedades de cristal líquido en función de la temperatura.

Las fases que aparecen en este estado intermedio se denominan *mesofases*, y los compuestos que las generan *mesógenos*. La aparición de estas mesofases es consecuencia de las interacciones intermoleculares que se producen entre moléculas próximas entre sí, que son esencialmente las mismas que actúan en los cristales moleculares.

Estas ordenaciones anisotrópicas pueden alcanzarse por acción de la temperatura (*cristales líquidos termótropos*) o de los disolventes utilizados (*cristales líquidos*

³⁴ Bushby, R. J.; Kelly, S. M.; O'Neill, M. *Liquid Crystalline Semiconductors: Materials, Properties and Applications*. Springer Netherlands. **2014**.

liótropos).^{35,36} La mesofase termótropa aparece en un determinado intervalo de temperaturas, y se da en compuestos puros o mezclas de compuestos en ausencia de disolvente. Mientras que, la mesofase liótropa aparece como consecuencia de la acción de un disolvente.

Para generar mesomorfismo es necesario que las moléculas reúnan una serie de características estructurales. Las moléculas que presentan mesofase termótropas suelen estar compuestas por un núcleo central rígido, generalmente anillos aromáticos en forma de varilla, *cristales líquidos calamíticos* (Figura I.8), o bien en forma de disco, *cristales líquidos discóticos* (Figura I.8), rodeado lateralmente por cadenas flexibles. Estas cadenas, pueden estar unidas directamente al núcleo central o bien a través de diferentes espaciadores. La interacción entre núcleos conjugados permite obtener mesofases altamente ordenadas, dando lugar principalmente a mesofases *esméticas* en cristales líquidos calamíticos y mesofases *columnares* en moléculas discóticas, favoreciendo así el transporte de carga en dos o en una dimensión respectivamente. La interacción entre núcleos conjugados permite obtener mesofases altamente ordenadas, dando lugar principalmente a mesofases *esméticas* en cristales líquidos calamíticos y mesofases *columnares* en moléculas discóticas, favoreciendo así el transporte de carga en dos o en una dimensión respectivamente. Además, la presencia de las cadenas alquílicas aumenta la solubilidad del material, permitiendo así su procesado a partir de métodos en disolución (*Spin-Coating*, *Drop-Casting*, etc.), y tras tratamiento térmico da lugar a la obtención de películas homogéneas ordenadas.

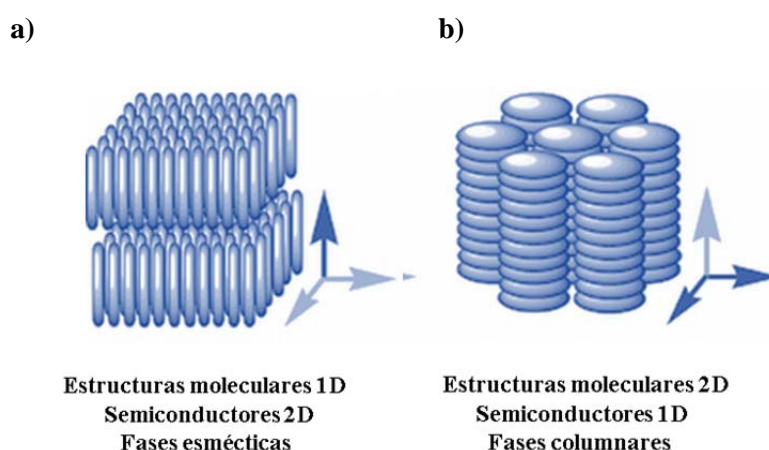


Figura I.8. Dibujo esquemático de semiconductores calamíticos (izquierda) y discóticos (derecha).

³⁵ Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G.W.; Spies.; Vill. V. Eds., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

³⁶ Collings, P.J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*, Eds., Taylor & Francis Ltd, London, **1997**.

La formación de las mesofases se debe habitualmente a la distinta naturaleza entre las distintas secciones de la molécula. En determinado rango de temperaturas se producirá una microsegregación de fases, encontrándose las cadenas fundidas y los anillos aromáticos agregados fuertemente mediante interacciones $\pi \cdots \pi$. El mesomorfismo también se puede favorecer por otro tipo de interacciones tales como interacciones C-H $\cdots\pi$ o dipolo-dipolo.

La capacidad de las moléculas mesógenas para autoensamblarse en superestructuras ordenadas, junto con su capacidad de auto reparación de defectos estructurales en las mesofases, ofrece un gran potencial a los cristales líquidos para su aplicación como semiconductores orgánicos en dispositivos electrónicos.

I.4. Cristales líquidos discóticos columnares

En las mesofases columnares, las moléculas en forma de discos se apilan una encima de otra, formando superestructuras columnares, de longitud indefinida, altamente ordenadas, a lo largo de la cual el solapamiento π orbital entre moléculas adyacentes favorece el transporte de carga en una dirección. Esta característica le proporciona un gran interés en la búsqueda de semiconductores eficientes.³⁷

Las fases columnares se pueden clasificar en función de su simetría y del grado de orden dentro de la columna siendo las más habituales: *columnar hexagonal* (Col_h), donde las moléculas que forman las columnas no están inclinadas dando lugar a la formación de columnas verticales, y la *columnar rectangular* (Col_r), donde las columnas están inclinadas. Además de estas dos mesofases columnares, existen otras que ya no son tan comunes, cómo son: mesofase columnar oblicua (Col_{ob}), mesofase columnar plástica (Col_p), mesofase columnar tetragonal (Col_{tet}), mesofase columnar laminar (Col_L) y mesofase columnar helicoidal (H). Una representación esquemática de las distintas mesofases se muestra en la figura I.9.

³⁷ Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1902-1929.

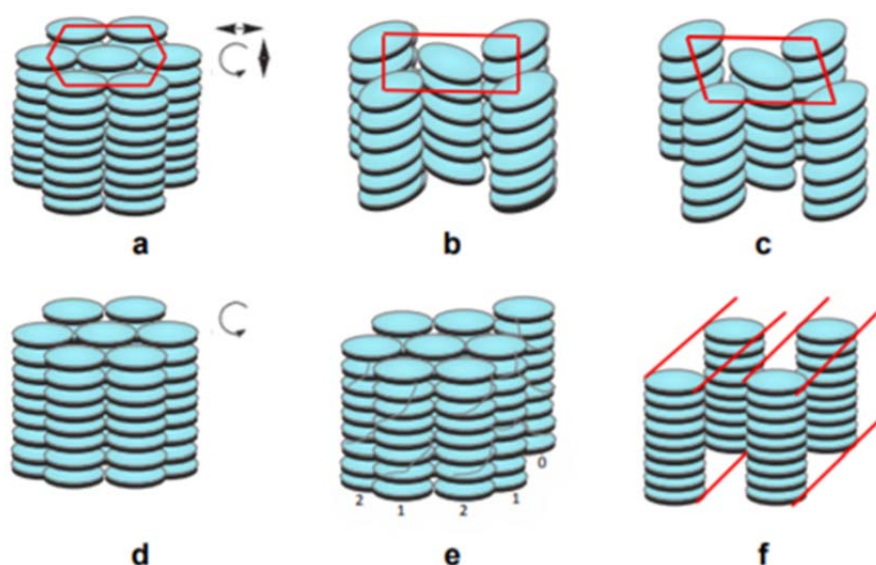


Figura I.9. Representación esquemática de la mesofase columnar a) hexagonal, b) rectangular, c) oblicua, d) plástica, e) helicoidal, f) laminar.

Estas diferentes mesofases pueden ser experimentalmente identificadas mediante el uso combinado de diferentes técnicas como son: (a) el microscopio óptico con luz polarizada (MOP) con platina calefactora que nos permite observar la textura del material, saber si muestra comportamiento mesomorfo, conocer el intervalo de temperaturas de las transiciones y, en muchos casos, permite una asignación preliminar del tipo de mesofase presente, (b) los métodos calorimétricos como el análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad del material y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para la determinación exacta tanto de las temperaturas como de las entalpías de transición y (c) la difracción de rayos X (DRX) para confirmar el tipo de organización y determinar los parámetros estructurales de la misma.

Los primeros estudios sobre semiconductores orgánicos basados en cristales líquidos discóticos se llevaron a cabo en 1977 por Chandrasekhar y colaboradores,³⁸ que describieron la formación de mesofases columnares en compuestos tan simples como hexaésteres de benceno. Posteriormente y secuencialmente han ido apareciendo numerosos mesógenos columnares basados en diferentes núcleos poliaromáticos

³⁸ Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B.K.; Suresh, K.A. *Liquid Crystals of disc-like molecules*. *Pramana*. **1977**, 471-480.

centrales y sustituciones periféricas. Desde su descubrimiento, se han descrito casi 3000 cristales líquidos columnares con más de 50 núcleos aromáticos distintos.³⁹

Entre los núcleos discóticos que generan mesofases de tipo columnar podemos encontrar: núcleos aromáticos, macrociclos, heterociclos, etc. En la figura I.10 aparecen representados algunos ejemplos de los núcleos aromáticos que han sido utilizados ampliamente en la formación de mesofases columnares.

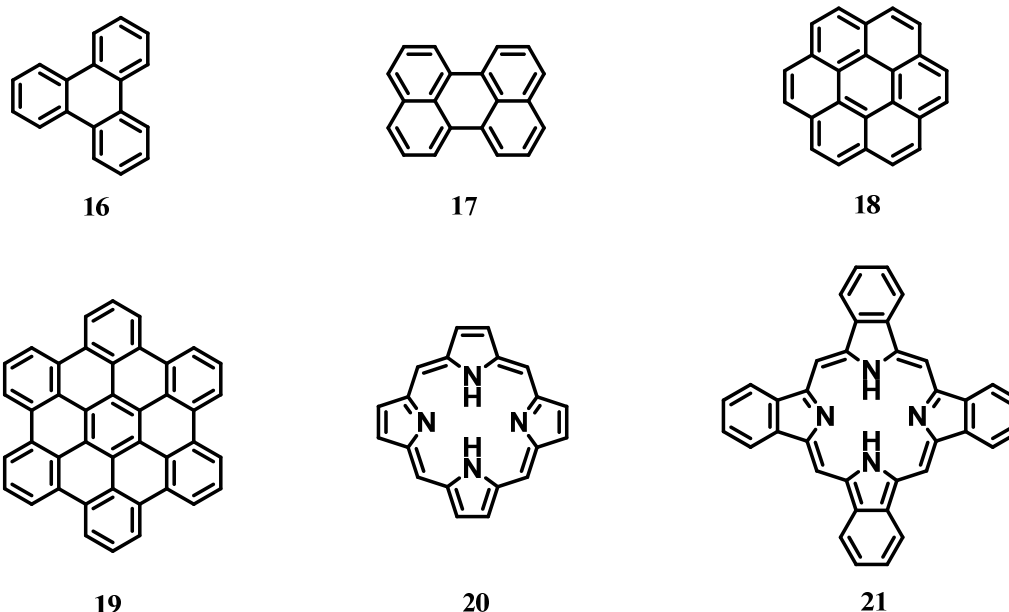


Figura I.10. Estructura molecular del derivado de benceno **16** y algunos ejemplos de núcleos aromáticos ampliamente utilizados en el estudio de cristales líquidos.

- Transporte de carga en cristales líquidos columnares

En las mesofases columnares características de los cristales líquidos discóticos los núcleos aromáticos se encuentran interaccionando fuertemente (mostrando normalmente distancias de apilamiento entre 3,5-4 Å) proporcionando un camino para la migración de carga. Por otra parte las cadenas periféricas fundidas proporcionan una capa aislante obstaculizando el contacto entre columnas y resultando en un transporte de carga altamente anisotrópico (Figura I.11). Por lo tanto, es imprescindible un control preciso de las columnas en el sustrato.³⁹

³⁹ Kumar, S. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 83-109.

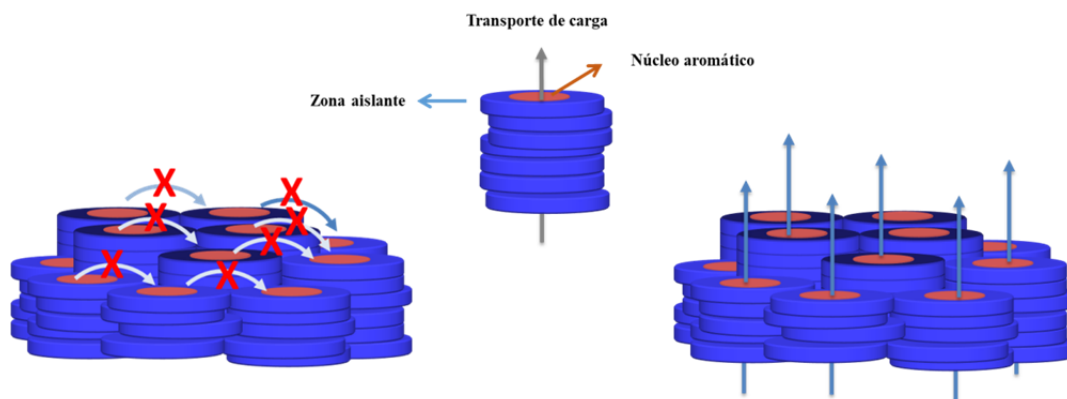


Figura I.11. Esquema de la modificación del núcleo aromático en cristales líquidos discóticos para aumentar la dimensionalidad del transporte de carga.

Este problema, se complica además porque no todos los dispositivos requieren una misma alineación. Así los OFETs necesitan un canal conductor paralelo al sustrato mientras que los OLED o células solares requieren un transporte de carga perpendicular al sustrato (Figura I.12). La orientación de las moléculas se ha logrado con éxito en muchos casos mediante diferentes métodos físicos, pero las soluciones encontradas para este problema varían de un material a otro.⁴⁰ Actualmente, la alineación controlada de las columnas continúa siendo un desafío importante para la aplicación práctica de cristales líquidos discóticos de alta movilidad.

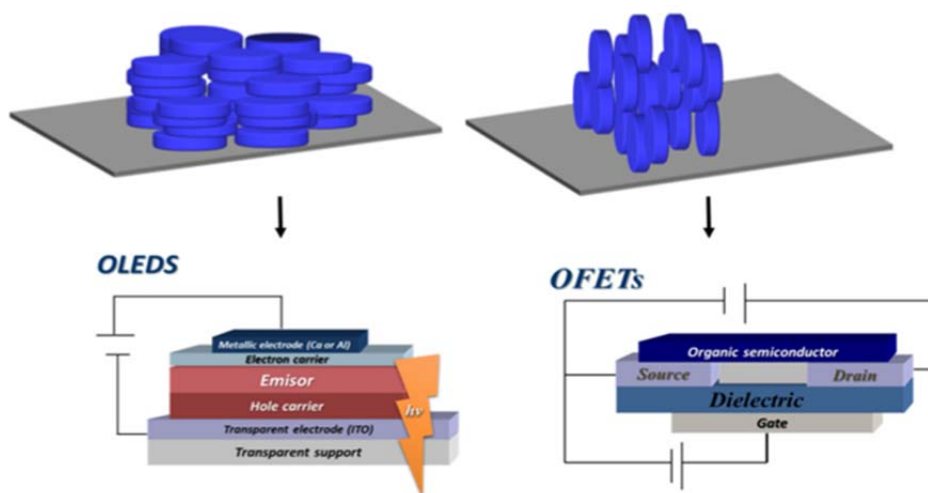


Figura I.12. Esquema de la diferente alineación requerida para las aplicaciones de los dispositivos.

Para limitar esta dependencia de la alineación de las columnas sobre los sustratos, es necesario obtener candidatos moleculares que presenten una mayor dimensionalidad del transporte de carga. Este objetivo puede conseguirse mediante la

⁴⁰ Bisoyi, H. K.; Li, Q. *Prog. Mater. Sci.* **2019**, *104*, 1-52.

obtención de mesógenos con una mayor proporción de parte conductora frente a la capa aislante y alternativamente mediante la síntesis de nuevos mesógenos dotados con grupos periféricos capaces de establecer contactos cortos entre columnas vecinas.

Los primeros estudios encaminados a determinar las propiedades semiconductoras de los cristales líquidos discóticos se realizaron en el hexakis(tiohexil)trifenileno, **22** (Figura I.13), que presentó una movilidad de huecos de $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, en una fase helicoidal columnar tridimensional.⁴¹ Este valor tan alto para su tiempo ha impulsado numerosos estudios dirigidos a la comprensión y optimización del transporte de carga en mesofases discóticas. El núcleo, el tamaño del mismo, la naturaleza de las cadenas, y los grupos de conexión entre el núcleo aromático y las cadenas periféricas flexibles han sido variados sistemáticamente con el fin de establecer los principios de diseño para este tipo de semiconductores.⁴² Sin embargo, a pesar de los prometedores resultados iniciales obtenidos para el trifenileno y el importante desarrollo de esta área de investigación, superar el límite de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ en las mesofases para semiconductores *tipo p* ha demostrado ser una tarea difícil.

⁴¹ Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Häussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbachi, K.H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature*. **1994**, *371*, 141.

⁴² Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1139-1241.

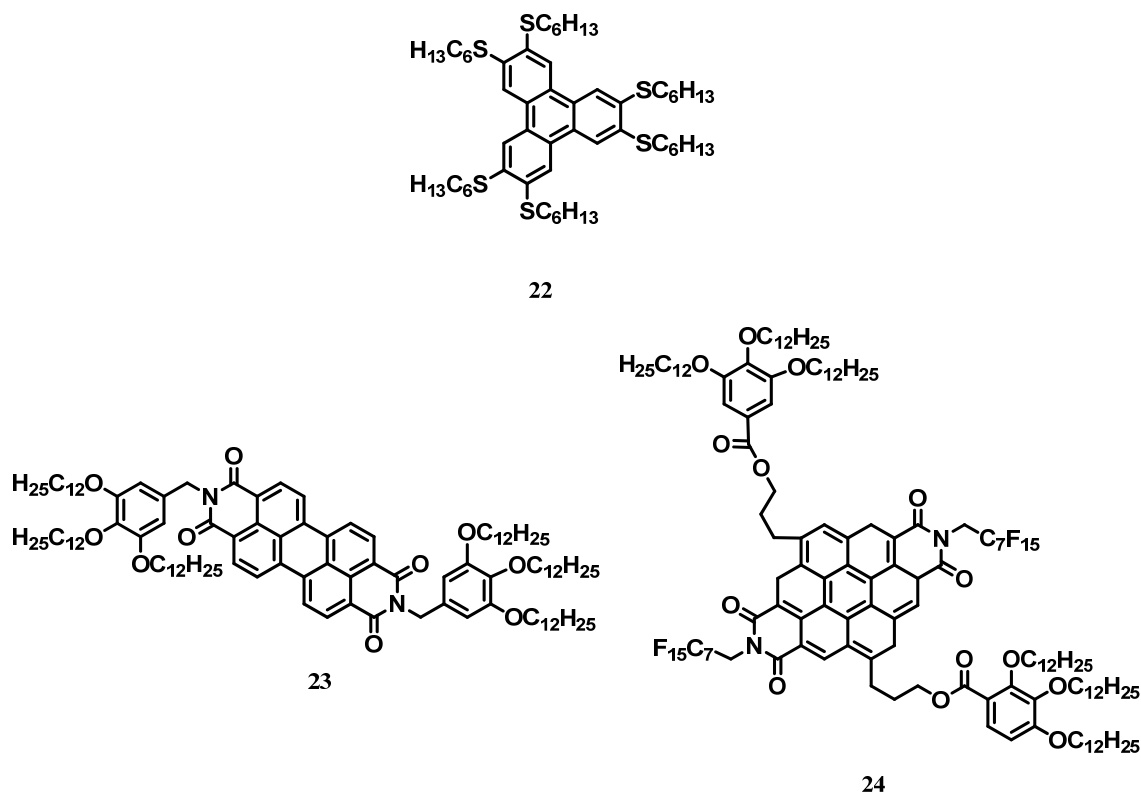


Figura I.13. Estructura química de semiconductores tipo cristal líquido.

En la bibliografía, se pueden encontrar en cambio valores más altos de movilidad para cristales líquidos discóticos basados en semiconductores *tipo n*. Marder y colaboradores encontraron que el derivado 3,4,9,10-perilenodiimida, **23** (Figura I.13), muestra una movilidad de electrones de $1,3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ en su fase columnar hexagonal desordenada que se extiende hasta temperatura ambiente.⁴³ Basándose en la misma plataforma aromática se han obtenido mesógenos que alcanzan valores todavía más altos como es el caso de la 2,3:8,9-tetracarboxidiimida sustituida con cadenas perfluorooctilo, **24** (Figura I.13) que muestra una movilidad de huecos de $(6 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$.⁴⁴ Sin embargo, a pesar de esta impresionante movilidad, las aplicaciones de este compuesto han estado limitadas debido a su extrema inestabilidad.

La relativa fluidez de los cristales líquidos, responsables de sus interesantes propiedades de autoensamble y auto-reparación, pueden dar lugar también a fluctuaciones de las moléculas dentro de las columnas, produciéndose defectos en la

⁴³ An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Yoo, S.; Domercq, B.; Prins, P.; Siebbeles, L. D. A.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2580–2583.

⁴⁴ An, Z.; Yu, J.; Domercq, B.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6688–6698.

organización que pueden actuar como trampas para los portadores de carga.⁴⁵ Por ese motivo, una de las estrategias más utilizadas para mejorar la movilidad en mesofases discóticas ha sido el aumento del orden intracolumnar, mediante la introducción de grupos voluminosos que bloquean la traslación y rotación de las unidades moleculares en la columna, o bien mediante la introducción de grupos capaces de establecer interacciones fuertemente direccionales.

Los grupos conectores introducidos entre el núcleo aromático central y las cadenas flexibles que le rodean (a menudo cadenas alquílicas) pueden además influir de manera drástica en la energía de reorganización de las moléculas.⁴⁶ Por ejemplo los derivados de trifenileno funcionalizados con cadenas tioalquílicas, presentan energías de reorganización inferiores a las observadas en sus análogos alcoxiderivados, lo que explicaría su mayor movilidad de huecos.

En el grupo de investigación en el que se ha llevado a cabo esta tesis doctoral, se han desarrollado nuevos mesogenos discóticos columnares *tipo p* y *tipo n* basados en la molécula de triindol (triazatruxeno) y truxenona, respectivamente (Figura I.14), consiguiendo obtener valores de movilidad muy competitivos.

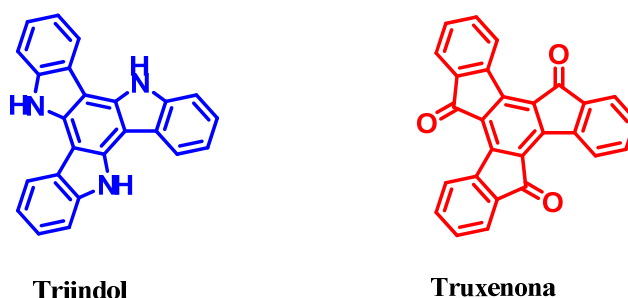


Figura I.14. Esquema de las plataformas estudiadas en el grupo de investigación.

El **triindol**, 10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*] (Figura I.15) se puede considerar como un sistema plano π -conjugado formado por la unión de tres unidades de carbazol (conocido transportador de huecos) compartiendo un anillo. Esta plataforma discótica presenta tres unidades *N*-H en las posiciones 5, 10 y 15 que pueden ser fácilmente funcionalizadas mediante la introducción de cadenas alquílicas. Por otro lado, a partir de la obtención de la plataforma convenientemente bromada es posible funcionalizar la periferia de la molécula. Esta alta versatilidad de funcionalización

⁴⁵ Haverkate, L. A.; Zbiri, M.; Johnson, M. R.; Deme, B.; Mulder, F. M.; Kearley, G. J. *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*, 13809–13816.

⁴⁶ Volpi, R.; Camilo, A. C. S.; Filho, D. A. D. S.; Navarrete, J. T. L.; Gómez-Lor, B.; Delgado, M. C. R.; Linares, M. *PCCP*, **2017**, *19*, 24202–24208.

permite múltiples posibilidades a la hora de sintonizar sus propiedades ópticas y eléctricas, así como su organización supramolecular para su posterior implantación en dispositivos electrónicos.



Figura I.15. Estructura de la molécula de carbazol y triindol en donde quedan señalizadas las posiciones que van a permitir ser funcionalizadas.

La unión de cadenas alquílicas flexibles en la periferia de la plataforma de triindol, da lugar a mesofases columnares que se ven fuertemente afectadas por la naturaleza de los espaciadores utilizados entre las cadenas y el núcleo central. Así, la unión directa de seis cadenas de decilo **25** (Figura I.16) induce una mesofase columnar hexagonal mostrando una movilidad de huecos de $0,03 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$,⁴⁷ un valor relativamente alto para su tiempo, a pesar de que en la mesofase no se observa una periodicidad intracolumnar.

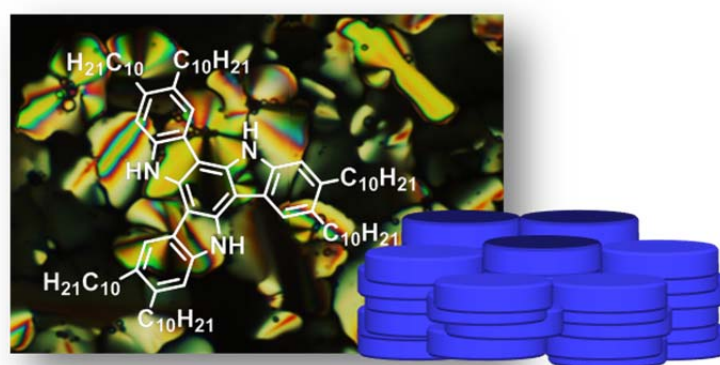


Figura I.16. Estructura química del derivado **25** y textura observada al MOP entre polarizadores cruzados a temperatura de mesofase.

⁴⁷ Talarico, M.; Termine, R.; García-Frutos, E.M.; Omenat, A.; Serrano, J.L.; Gómez-Lor, B.; Golemme, A. *Chem. Mater.* **2008**, *21*, 6589-6591.

En un esfuerzo de mejorar los valores de movilidad en esta molécula, se consideró distanciar las cadenas alquílicas del núcleo central con grupos voluminosos tales como fenilos (compuesto **26**) o etinilos (compuesto **27**). Si bien en ambos casos se obtienen mesofases muy ordenadas, en un amplio rango de temperaturas, las distancias intracolumnares observadas (4,4 y 3,9 Å respectivamente), son muy diferentes, lo que se traduce en valores de movilidad también muy distintos (6×10^{-4} y $1,4 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$).⁴⁸ La mayor distancia observada en el mesógeno hexafenilderivado, refleja el mayor impedimento estérico que introducen los grupos fenilos. En todo caso el alto valor de movilidad observada en el derivado **27**, convierte a esta plataforma en uno de los mesógenos más prometedores, en aplicaciones de transporte de carga.

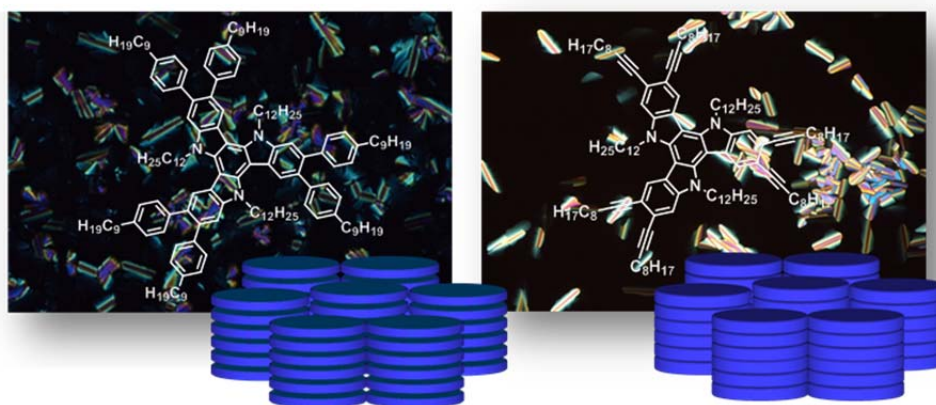


Figura I.17. Estructura química del derivado **26** y **27** y, textura observada al MOP entre polarizadores cruzados a temperatura de mesofase.

En una aproximación completamente diferente se logró inducir mesomorfismo en el triindol mediante funcionalización de su periferia con grupos dadores de carga. Así el hexametoxiderivado **28** (Figura I.19), mostró una mesofase columnar hexagonal en un amplio rango de temperatura a pesar de estar funcionalizado con sólo tres cadenas flexibles unidas al nitrógeno.⁴⁹ Este comportamiento se ha atribuido a la alta tendencia que muestra esta plataforma a autoorganizarse mediante interacciones $\text{C-H} \cdots \pi$ involucrando al grupo metileno unido al nitrógeno y fuertemente polarizado.⁵⁰ Este tipo

⁴⁸ García-Frutos, E.M.; Pandey, U.K.; Termine, R.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J.L.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7399.

⁴⁹ García-Frutos, E.M.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J.L.; Gómez-Lor, B. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6831.

⁵⁰ García-Frutos, E.M.; Hennrich, G.; Gutierrez, E.; Monge, M.A.; Gómez-Lor, B. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1070-1076.

de interacciones están favorecidas al aumentar la riqueza electrónica del aceptor π que explicaría que sólo se observe mesomorfismo en derivados funcionalizados con grupos ricos en electrones y no con grupos atractores de electrones.⁵¹ Además, mediante deshidrogenación oxidativa es posible obtener derivados con un núcleo aromático mucho más expandido (Figura I.18) como los derivados **29** y **30** que de nuevo forman mesofases columnares hexagonales. En estos cristales líquidos la relación entre la sección conductora frente a la aislante aumenta significativamente lo que se traduce en un transporte de mayor dimensionalidad como se pudo comprobar mediante la determinación de la movilidad de los portadores de huecos con técnicas con distintos requisitos de alineación de las columnas sobre el sustrato: mediante la técnica de corriente limitada (SCLC) en dispositivos tipo diodo que requieren un canal conductor perpendicular al sustrato y mediante transistores de efecto campo (OFETs) dispositivos que requieren un canal conductor paralelo al mismo, como ya se vio en páginas anteriores.⁵¹

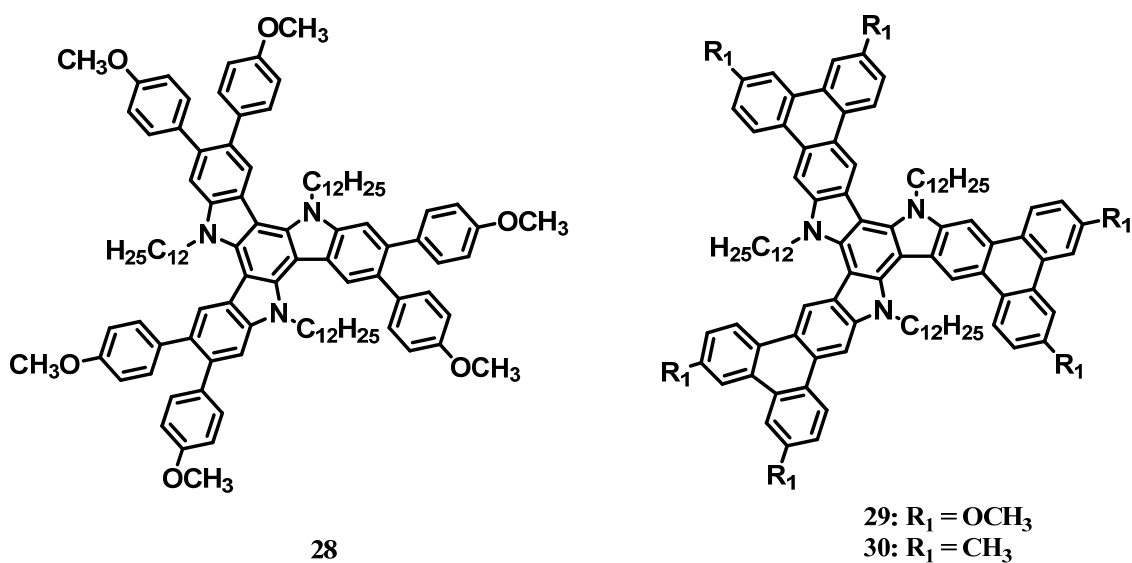


Figura I.19. Estructura química de los derivados **28-30**.

Utilizando el mismo paralelismo, previamente mostrado para el triindol, la **truxenona** (5*H*-diindeno [1,2-*a*;1',2'-*c*]fluoreno-5,10,15 triona) se puede considerar formalmente como un sistema heptacíclico poliaromático formado por la unión de tres unidades de fluorenona que comparten un anillo aromático central con simetría C_3

⁵¹ Ruiz, C.; Pandey, U.K.; Termine, R.; García-Frutos, E.M.; López-Espejo, G.; Ponce Ortiz, R.; Huang, W.; Marks, T.J.; Facchetti, A.; Ruiz Delgado, M.C.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, 8, 26964–26971.

(Figura I.20). La estructura de esta molécula también es plana y se caracteriza por presentar en las posiciones 5,10,15 tres grupos carbonilo, lo que hace a la truxenona deficiente en electrones convirtiéndola en semiconductor *tipo n*. Partiendo de esta plataforma convenientemente bromada es posible acceder a materiales más complejos con el fin de poder modular sus propiedades ópticas y electrónicas y su organización supramolecular.

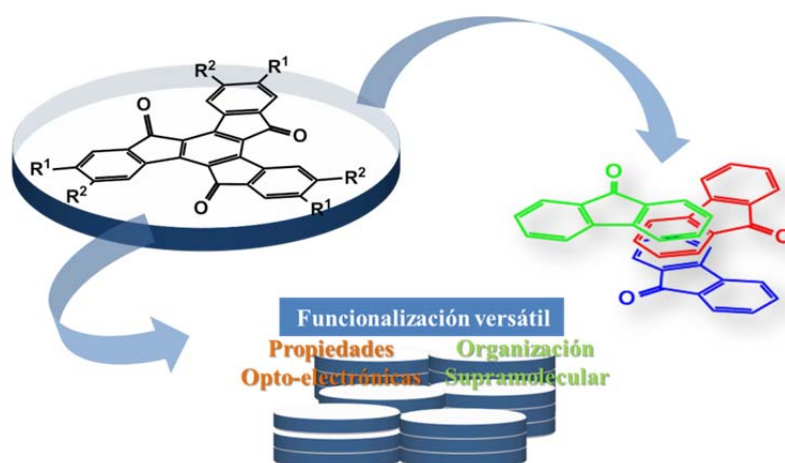


Figura I.20. Estructura de la molécula de truxenona y su analogía con la fluorenona

En esta molécula, la incorporación de tres cadenas de decilo en la periferia **31** da lugar a la formación de mesofases, que presentan una movilidad de electrones $0,02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

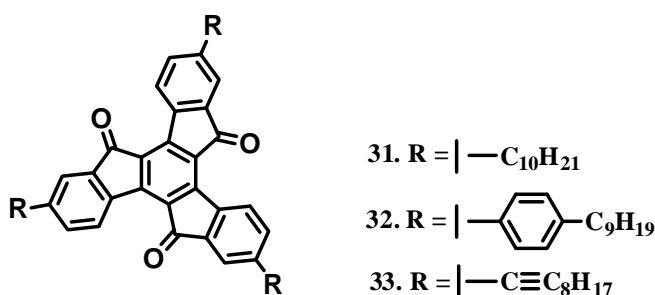


Figura I.21. Estructura química de semiconductores basados en la plataforma de truxenona.

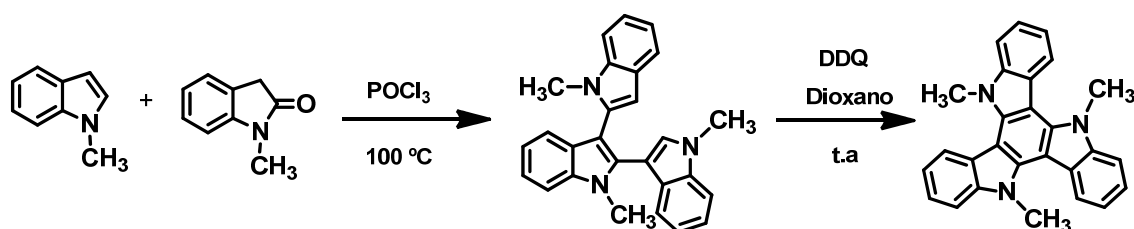
En un intento de mejorar la movilidad electrones en esta molécula, se consideró distanciar las cadenas alquílicas del núcleo central (Figura I.21) con grupos fenilo y etinilo (compuestos **32** y **33**), siguiendo la misma estrategia previamente usada con la plataforma del triindol. En este caso se forma una mesofase en un rango muy estrecho de temperatura que no ha podido ser identificada inequívocamente. Sin embargo realizando un tratamiento térmico (*annealing*) a la temperatura de la mesofase y

congelación de la misma permite la obtención de películas policristalinas muy ordenadas con una estructura columnar hexagonal. Los valores de movilidad medidos para estas películas son sorprendentemente elevados ($0,8$ y $1,0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **32** y **33**).⁵² En este caso las diferencias entre la incorporación de un grupo fenilo o etinilo no son tan obvias como las observadas en el triindol.

I.5. Precedentes en la síntesis de triindol

La primera referencia encontrada que describe la síntesis de la molécula de triindol fue en 1964, a partir de la síntesis del derivado metilado en las posiciones nitrogenadas. Este compuesto fue descubierto por el investigador Müller y colaboradores, el cual consiguió observar la presencia de *N*-metil triindol, aunque en muy bajo rendimiento, a partir de la reacción del 3-cloro-*N*-metil indol en disolución acuosa de hidróxido sódico a 200°C en un autoclave.⁵³

En 1980, Bergman y colaboradores describen la síntesis de triindol metilado con buenos rendimientos, a partir de la reacción de 2-iodo-1-metil indol con cobre activado.⁵⁴ Ese mismo año publicaron la síntesis del mismo mediante condensación de 2-metil indol y 2-metil oxiindol mediante tratamiento con POCl_3 a 100°C , en la que se genera un trímero abierto que posteriormente se ciclodeshidrogena con DDQ (Esquema I.1).⁵⁵



Esquema I.1. Síntesis propuesta por Bergman y col., 1980.

En 1986, V. Bocchi y G. Palla describen la síntesis de varios trímeros y tetrámeros del indol, de entre ellos la síntesis de triindol a partir de reacción de 3-bromoindol con indol en condiciones ácidas (Esquema I.2).⁵⁶

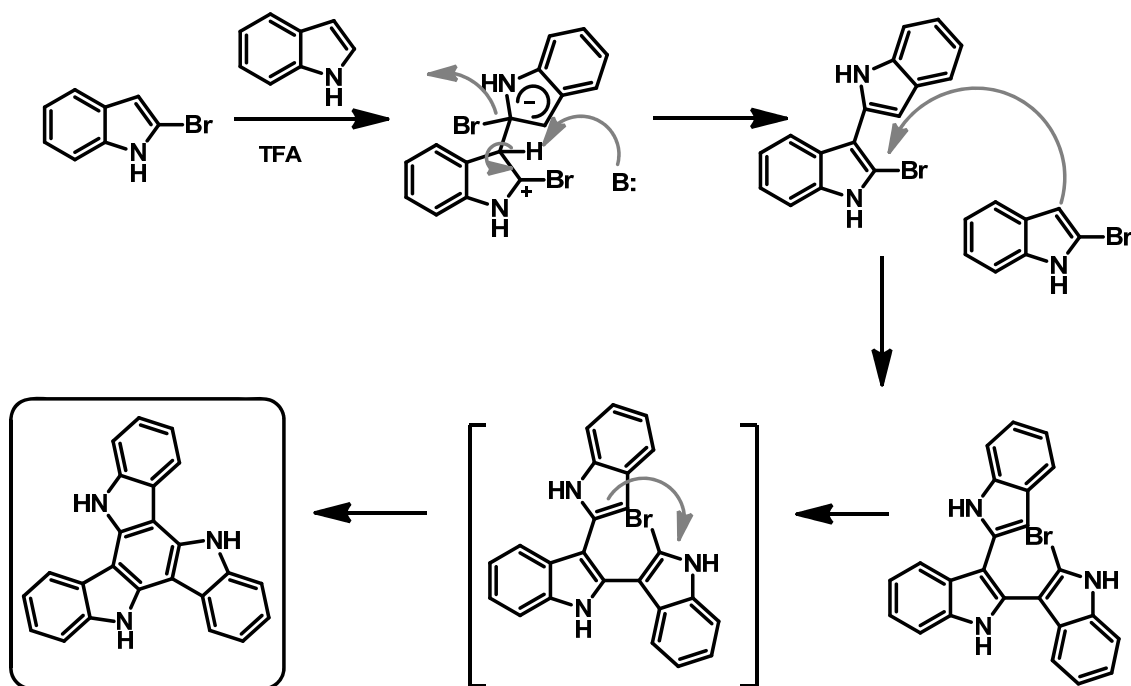
⁵² Gómez-Esteban, S.; Benito-Hernández, A.; Termine, R.; Hennrich, G.; López Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M.C.; Golemme, A.; Gómez-Lor, B. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 1-9.

⁵³ Müller, H.; Diss. Heidelberg. **1964**.

⁵⁴ Bergman, J.; Eklund, N. *Tetrahedron*. **1980**, *36*, 1439.

⁵⁵ Bergman, J.; Eklund, N. *Tetrahedron*. **1980**, *36*, 1445.

⁵⁶ Bocchi, V.; Palla, G. *Tetrahedron*. **1986**, *42*, 5019-5021.

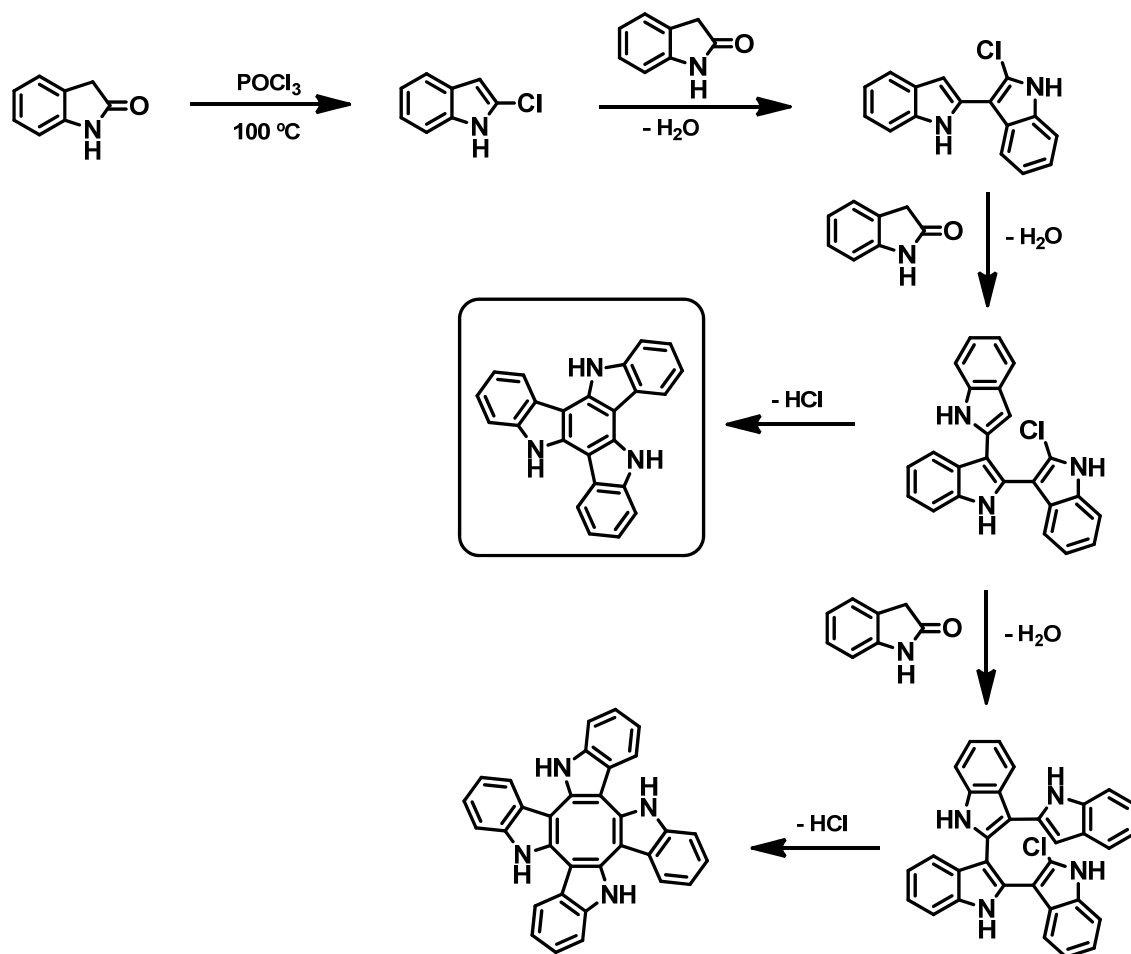


Esquema I.2. Mecanismo de la síntesis propuesta por Bocchi, 1986.

Hoy en día, el triindol se obtiene a partir de un procedimiento que consiste en una ligera variación de la síntesis descrita por Bergman y colaboradores. La ciclotrimerización de 2-oxiindol en POCl_3 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, conduce a la molécula de triindol no sustituido, con 48 % de rendimiento (Esquema I.3a)^{57,58} junto con otros oligómeros abiertos y tetraindol cíclico como productos secundarios.

⁵⁷ Hiyoshi, H.; Kumagai, H.; Ooi, H. *Pat. Appl. Publ.* **2005**, WO2005077956.

⁵⁸ Franceschin, M.; Ginnari-Satriani, L.; Alvino, A.; Ortaggi, G.; Bianco, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 134-141.



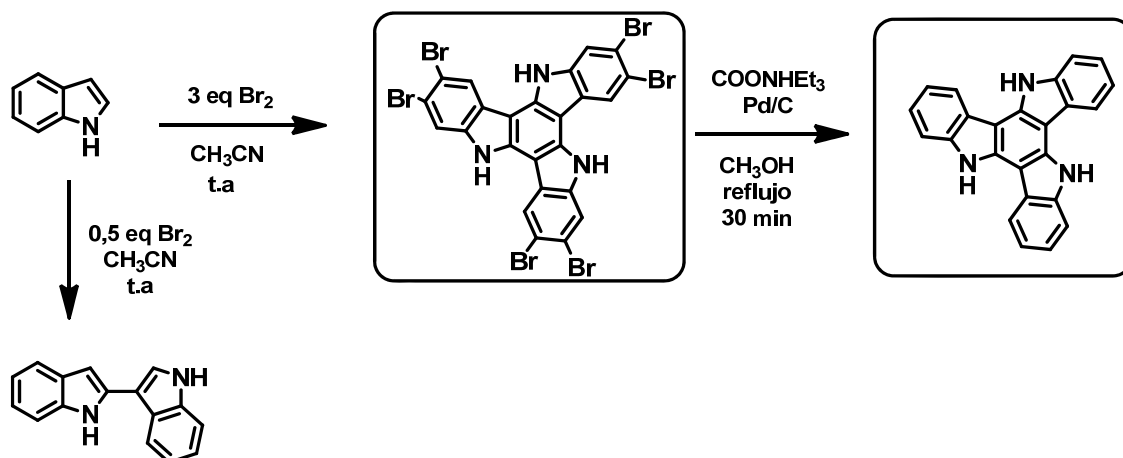
Esquema I.3. Síntesis de triindol y tetraindol a partir de ciclocondensación de 2-oxiindol con POCl_3 a $100\text{ }^\circ\text{C}$

Neil Robertson y col. en el año 2000⁵⁹, publicaron la síntesis de hexabromo triindol en una sola etapa, mediante reacción de indol con Br_2 líquido. Aunque, en principio, un equivalente de bromo debería ser suficiente para completar la ciclotrimerización, en estas condiciones solo se aísla el dímero 2,3, siendo necesarios tres equivalentes para obtener los trímeros de indol bromados (Esquema I.4). El producto obtenido destaca por su baja solubilidad, lo que reduce su purificación a una filtración del sólido resultante y lavado con distintos disolventes. La presencia de seis bromos en la periferia de esta molécula permite su posterior funcionalización, mientras que la eliminación de Br_2 mediante formiato de trietilamonio y catalizada por Pd/C ⁶⁰ proporciona una alternativa para obtener triindol (Esquema I.4). Esta síntesis ha sido utilizada en el grupo de trabajo con anterioridad, y durante el transcurso de esta tesis

⁵⁹ Robertson, N.; Parson, S.; MacLean, E.J.; Coxall, R.A.; Mount, R.A. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2043-2047.

⁶⁰ Gomez-Lor, B; Echavarren, A.M. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2993.

para la obtención de triindol hexabromado como núcleo central en la construcción de cristales líquidos discóticos columnares.

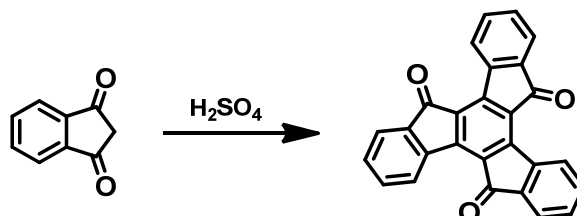


Esquema I.4. Síntesis de triindol a partir de reacción de indol con 3 eq de Br₂.

Recientemente se ha publicado un nuevo método que permite obtener esta molécula a partir de ciclotrimerización de indol empleando *N*-bromosuccinimida (NBS) en lugar de Br₂,⁶¹ y posterior eliminación de Br₂ mediante las condiciones descritas anteriormente. Esta reacción se lleva a cabo en tiempos más cortos, los rendimientos son mejores y se reproduce con facilidad, si se compara con el método tradicional basado en el empleo de Br₂. Además es aplicable a una gran variedad de indoles sustituidos permitiendo obtener triindoles con distinta funcionalización tanto en los nitrógenos como en la periferia.

I.6. Precedentes en la síntesis de truxenona

La síntesis de truxenona se ha descrito ya desde 1944. F. Sbrogió, y col. llevaron a cabo la síntesis de truxenona mediante reacción de condensación de 1,3-indanodiona en presencia de ácido sulfúrico concentrado (Esquema I.5).⁶²

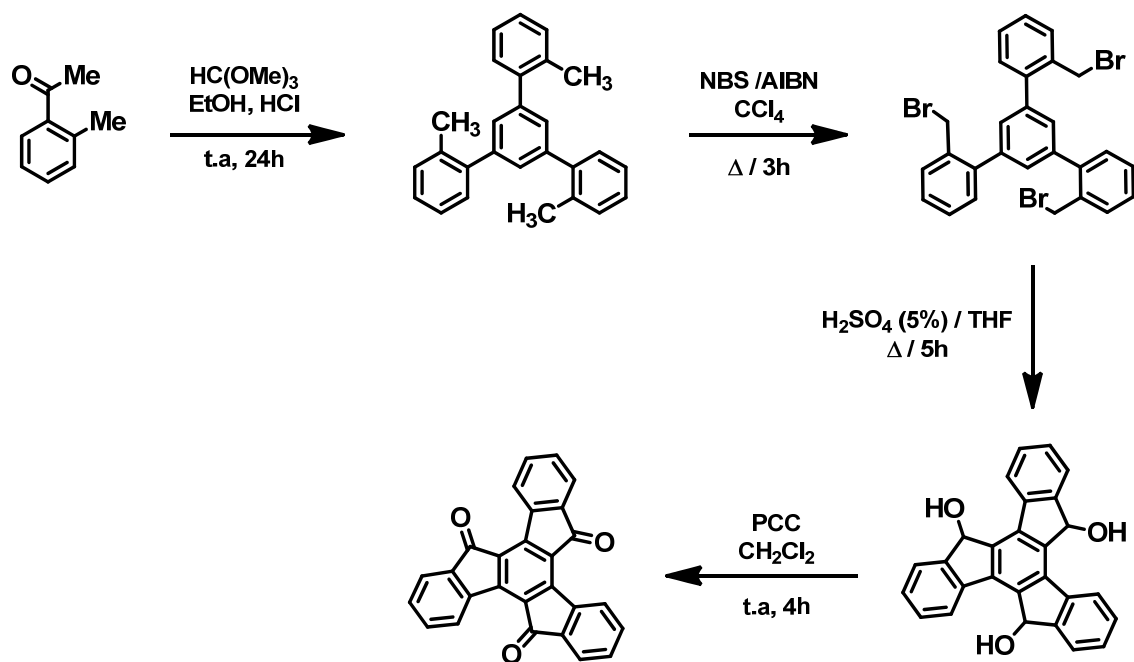


Esquema I.5. Síntesis de la truxenona.

⁶¹ Toworakajohnkun, N.; Sukwattanasinitt, M.; Rashatasakson, P. *Tetrahedron Lett.* **2017**, 58, 4149-4152.

⁶² Sbrogió, F.; Fabris, F.; De Luchi, O.; Lucchini, V. *Synlett.* **1994**, 1994, 761.

50 años más tarde, en 1997, Praven y col. desarrollan un método menos agresivo para la síntesis de truxenona a partir de la trimerización de 2-metilacetofenona, seguida de una bromación en las posiciones bencílicas utilizando *N*-bromosuccinimida (NBS). Posteriormente mediante un ataque electrófilo intramolecular y la oxidación de las posiciones CH₂ puente (por parte de ácido sulfúrico caliente), se obtiene el derivado sustituido con tres grupos alcohol, que finalmente se oxidan en presencia de PCC para obtener truxenona (Esquema I.6).⁶³

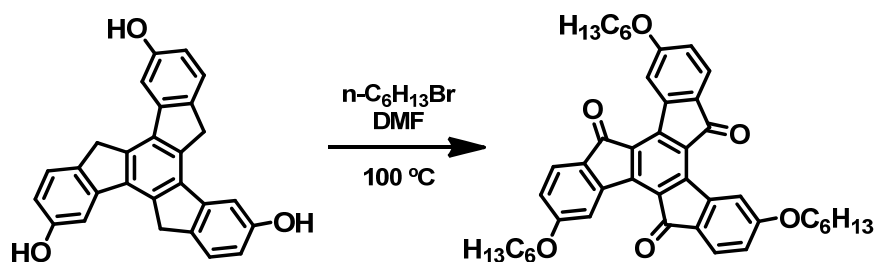


Esquema I.6. Esquema sintético para la obtención de truxenona a partir de 2-metilacetofenona.

En el año 2009, Pei y col. obtuvieron una vía alternativa para la obtención de derivados de truxenona mediante oxidación por parte del oxígeno del aire de los CH₂ puente del truxeno en presencia de dimetilformamida (DMF) y a 100 °C. Este descubrimiento se realizó de forma accidental al intentar alquilar los grupos alcoholes de un trihexiloxitruxeno en presencia de aire (Esquema I.7).⁶⁴

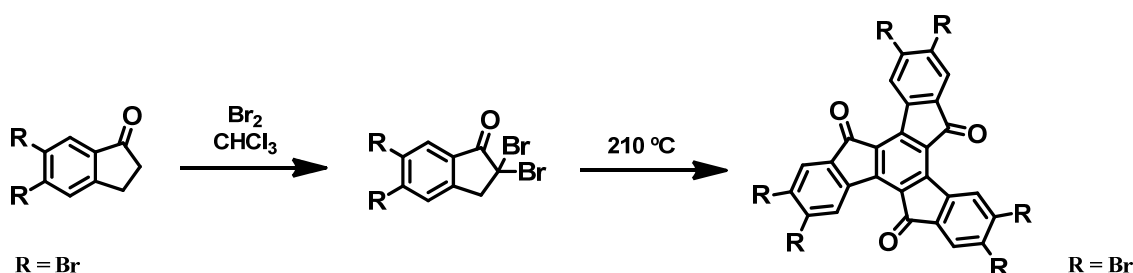
⁶³ Plater, M.J.; Praveen, M. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1081.

⁶⁴ Wang, J.-Y.; Yang, J.; Ding, L.; Ma, Y.; Pei, J. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1746.



Esquema I.7. Síntesis del derivado de truxenona por oxidación del núcleo de truxeno.

La derivatización de la periferia de truxenona permite acceder a derivados más complejos al igual que en el caso de la molécula de triindol. En 1998, Christoph y col. publicaron la síntesis de truxenona triplemente sustituida con Br en las posiciones 3,8,13 a partir de bromación de 5-bromoindanona en CHCl_3 seguida de un tratamiento térmico a 210 °C (Esquema I.8).⁶⁵ De forma similar partiendo de la 6-bromoindanona se obtiene el correspondiente isómero bromado en las posiciones 2,7,12.



Esquema I.8 Síntesis del derivado bromado de truxenona.

La presencia de Br en la periferia, al igual que para la molécula de triindol, nos permite posteriormente la funcionalización del núcleo aromático, además de aumentar la solubilidad del mismo.

I.7. Implementación del triindol en dispositivos electrónicos. Aplicaciones

A pesar de que cuando el grupo de investigación empezó a investigar las buenas propiedades semiconductoras del triindol hace unos 15 años, no existía ningún ejemplo de aplicaciones del triindol en el campo de la electrónica orgánica, las buenas propiedades de emisión de luz y transporte de carga de esta molécula, pronto despertaron el interés de la comunidad científica. Actualmente diferentes materiales

⁶⁵ Lambert, C.; Noll, G.; Schmalzlin, E.; Meerholz, K.; Brauchle, C. *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2129.

basados en esta plataforma heptacíclica han sido implementados en OLEDs, OFETs y células solares.⁶⁶

Los dispositivos basados en esta molécula que han sido más ampliamente investigados han sido los OLEDs. Se han obtenido numerosos semiconductores (tanto polímeros híperramificados, **34** como moléculas discretas **35**, combinando unidades de triindol y de fluoreno en su estructura, obteniéndose materiales amorfos que emiten en el azul con un alto rendimiento cuántico (Figura I.22). Estos materiales han sido extensivamente utilizados en la fabricación de OLEDs azules (muy demandados a nivel industrial) que presentan una alta estabilidad térmica y química.^{67,68,69}

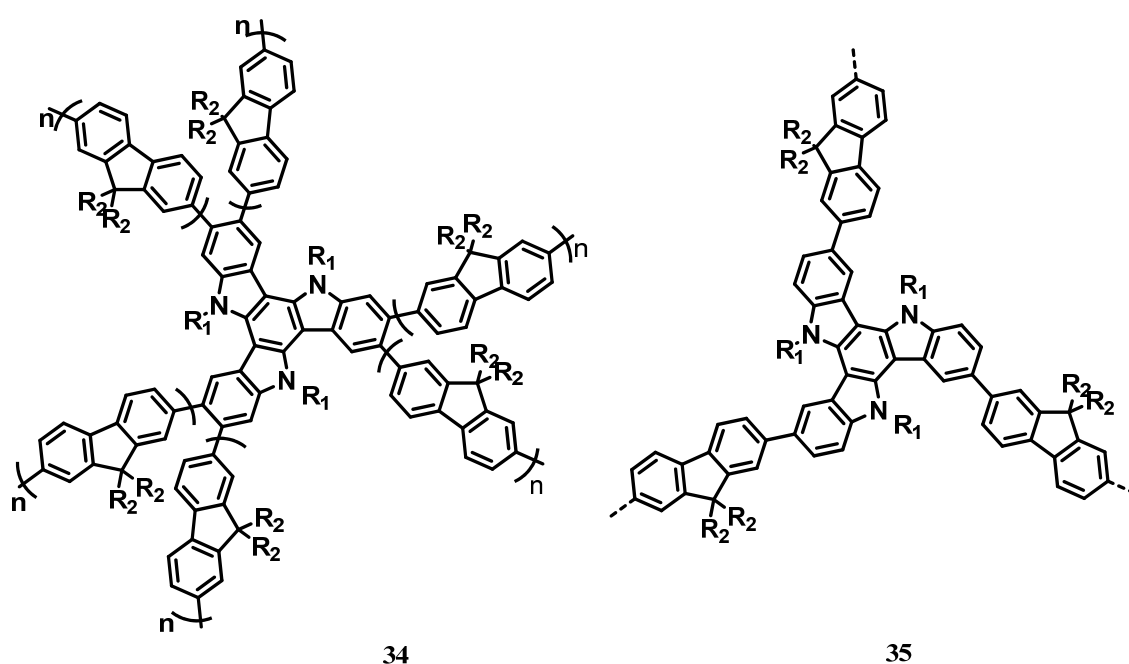


Figura I.22. Triindol funcionalizado con polifluorenos en la periferia.

Variando la funcionalización tanto de las posiciones periféricas como nitrogenadas, se han obtenido otros muchos derivados del triindol para su incorporación en OLEDs. Un ejemplo es el 5,10,15-trifenil-5*H*-diindolo[3,2-1:3',2'-c]carbazol **36** (Figura I.23). Esta pequeña molécula ha sido integrada con éxito como capa activa en

⁶⁶ Li, X.-C.; Wang, C.-Y.; Lai, W.-Y.; Huang, W. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 10574-10587.

⁶⁷ Levermore, P.A.; Xia, R.; Lai, W.; Huang, X.H.; Bradley, D. D. C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 1896-1901.

⁶⁸ Lai, W.-Y.; Zhu, R.; Fan, Q.-L.; Hou, L.-T.; Cao, Y.; Huang, W. *Macromolecules* **2006**, 39, 3707-3709.

⁶⁹ Lai, W. Y.; He, Q. Y.; Zhu, R.; Chem, Q. Q.; Huang, W. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 265.

OLEDs dando lugar a emisión de fluorescencia en el azul y emisión de fosforescencia en el verde.⁷⁰

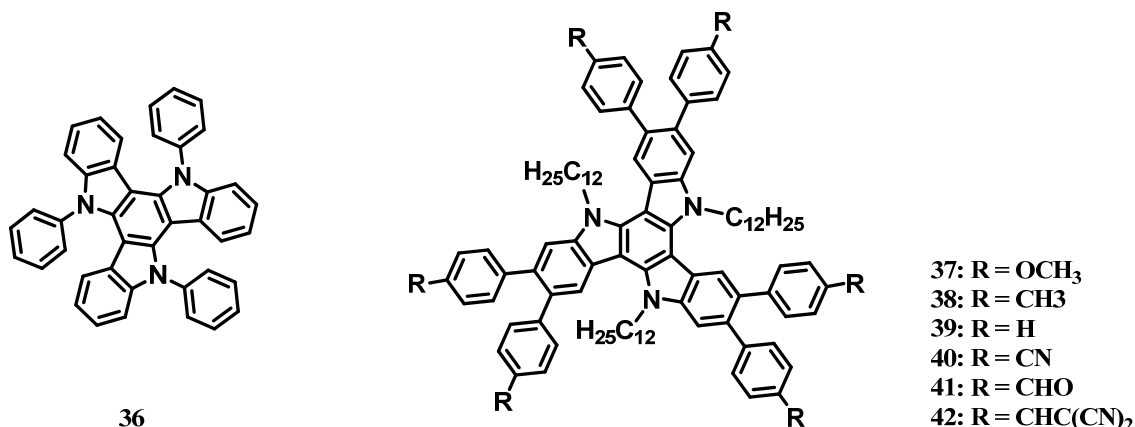


Figura I.23. Triindol funcionalizado con grupos fenilos en los nitrógenos (derivado **36**) y con grupos con distinta naturaleza electrónica en la periferia (derivados **37-42**).

En el grupo de investigación se ha realizado la síntesis de una serie de derivados de triindol funcionalizados en la periferia con grupos con distinta naturaleza electrónica (compuestos **37-42**). Esta estrategia permite sintonizar el espectro de absorción y de emisión de estas moléculas que han sido utilizadas en la fabricación de OLEDs.⁷¹

En contraste y a pesar de los altos valores de movilidad encontrados para esta plataforma en mesofases discóticas, su incorporación en dispositivos tipo OFET ha sido muy escasa. En el 2012, R.A Valentine y colaboradores⁷² fabricaron el primer OFET basado en triindol pero este mostró un valor muy bajo ($1,42 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Este valor ha podido aumentarse significativamente utilizando películas cristalinas de diferentes triindoles trialquilados, observándose valores de movilidad en torno a $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{73,74}

La alta movilidad de huecos que presenta el triindol ha sido también aprovechada en la construcción de células solares como capa transportadora de huecos. En el primer ejemplo reportado en la literatura se utiliza la molécula sin funcionalizar

⁷⁰ Huh, D. H.; Kim, G. M.; Kim, G. H.; Kulshreshtha, C.; Kwon, J.H. *Synth. Met.* **2013**, *180*, 79-84.

⁷¹ Coya, C.; Ruiz, C.; Luis-Álvarez, L.; Álvarez-García, S.; García-Frutos, E.; Gómez-Lor, B.; Andrés, A. *Org. Electr.* **2012**, *13*, 2138–2148.

⁷² Valentine, R. A.; Whyte, A.; Awaga, K.; Robertson, N. *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 657-660.

⁷³ Reig, M.; Puigdollers, J.; Velasco, D. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 506-513.

⁷⁴ Ruiz, C.; Arrechea-Marcos, I.; Benito-Hernández, A.; Gutierrez-Puebla, E. Monge-Bravo, A.; López Navarrete, J.T.; Ruiz Delgado, M. C.; Ponce Ortiz, R.; Gómez-Lor, B. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 50-56.

como transportadora de huecos/bloqueadora de electrones, alcanzándose una eficiencia de conversión de energía (PCE) en torno a 1 %.⁷⁵

Por otro lado, se han diseñado y sintetizado nuevos derivados de triindol como colorantes orgánicos para su aplicación en células solares tipo Grätzel. La síntesis de derivados de triindol funcionalizados con Bodipy **43** (Figura I.24) dio lugar a compuestos con un elevado coeficiente de absorción y un elevado rendimiento cuántico en fluorescencia, así como interesantes propiedades electroquímicas. Estos colorantes azules mostraron un comportamiento fotovoltaico interesante en células solares. La incorporación de esta molécula en células solares condujo a eficiencias de conversión de energía de nuevo en torno a 1 %.⁷⁶

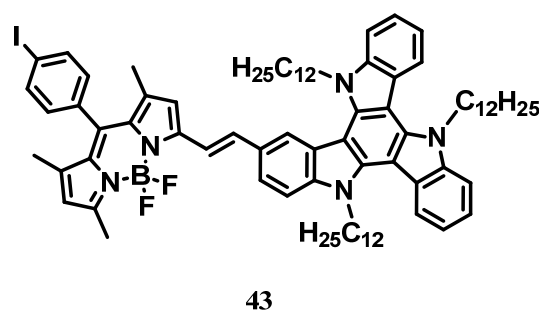


Figura I.24. Triindol funcionalizado con Bodipy.

Valores medios más altos de PCE (~ 5-6 %) se han encontrado en colorantes con una estructura tipo dador-aceptor provistos de grupos de anclaje al TiO₂ (Figura I.25). Esta mayor eficiencia ha sido recientemente racionalizada en base a una eficaz transferencia electrónica interfacial del colorante a la banda de conducción del TiO₂, facilitada por los grupos de anclaje.⁷⁷

⁷⁵ Shelton, S.W.; Chen, T. L.; Barclay D. E.; Ma, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2012**, 4, 2534.

⁷⁶ Bura, T.; Leclerc, N.; Fall, S.; Lévesque, P.; Heiser, T.; Ziessel, R. *Org. Lett.* **2011**, 13, 22.

⁷⁷ Ghosh, N.N.; Habib, M.; Pramanik, A.; Sarkar, P.; Pal, S. *New J. Chem.* **2019**, 43, 6480-6491.

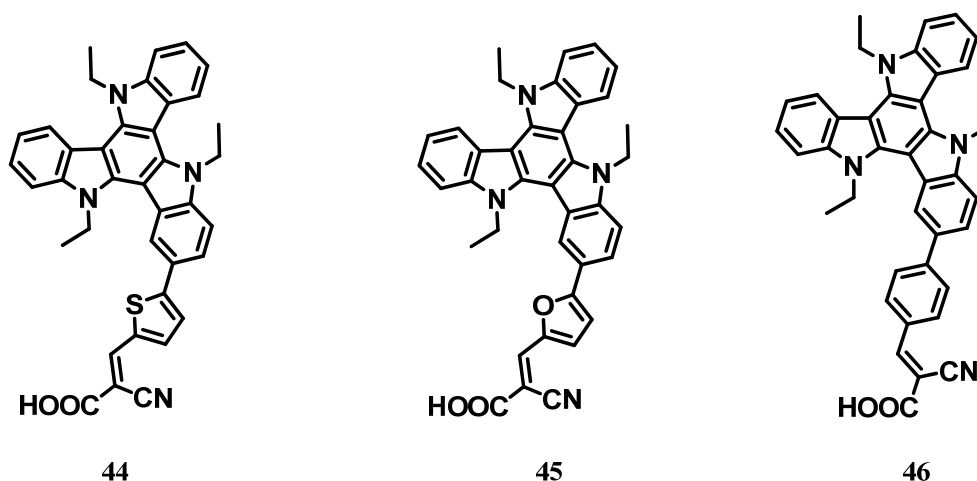


Figura I.25. Estructura de colorantes basadas en triindol.

Más recientemente esta molécula ha despertado un enorme interés como capa transportadora de huecos en células solares basadas en perovskitas donde se han encontrado eficiencias por encima del 20 % en derivados sencillos (Figura I.26).^{78,79}

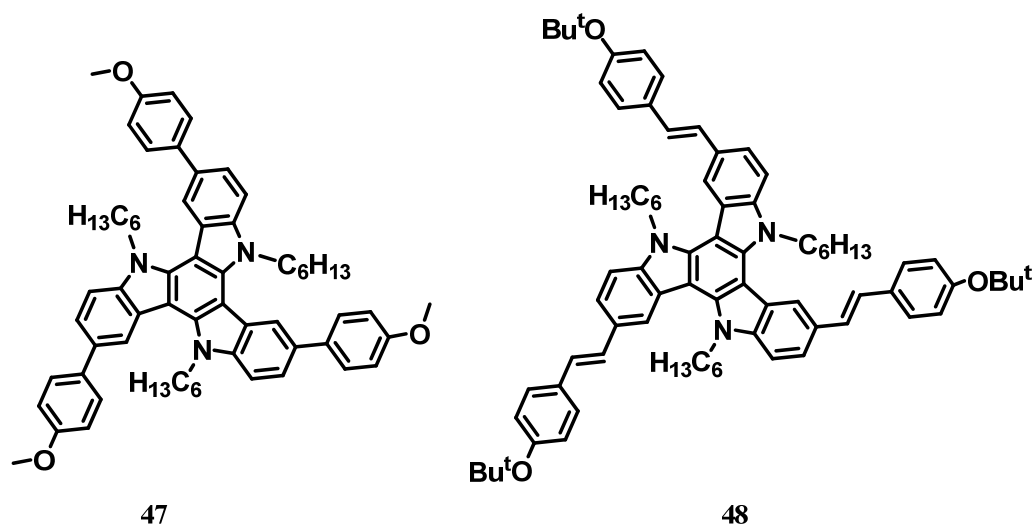


Figura I.26. Derivados de triindol con PCE elevados.

La alta eficacia de emisión de energía de esta molécula, unida a su bajo coste y enorme versatilidad química, la ha convertido en uno de los transportadores de elección en la construcción de este tipo de células solares.

⁷⁸ Rakstys, K.; Abate, A.; Ibrahim Dar, M.; Gao, P.; Jankauskas, V.; Jacopin, G.; Kamarauskas, E.; Kazim, S.; Ahmad, S.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M.K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 16172-16178.

⁷⁹ Connell, A.; Wang, Z.; Lin, Y.-H.; Greenwood, P. C.; Wiles, A. A.; Jones, E. W.; Furnell, L.; Anthony, R.; Kershaw, C. P.; Cooke, G.; Snaith, H. J.; Holliman, P. J. *J. Mater. Chem. C* **2019**, 7, 5235-5243.

I.8. Implementación de la truxenona en dispositivos electrónicos.

Aplicaciones

Los semiconductores orgánicos *tipo n* se han desarrollado menos que los de *tipo p*. Su implementación en los diferentes dispositivos electrónicos resulta también más complicada dado que estos materiales son altamente reactivos a impurezas como el agua y el oxígeno ambiental, por lo que deben ser encapsulados para evitar su degradación en el dispositivo, lo que conlleva un sobre coste adicional en el proceso de fabricación del mismo. La sustitución con grupos aceptores de electrones es la estrategia más utilizada para modular el potencial de reducción de estas moléculas. Sin embargo la introducción en las estructuras de este tipo de grupos funcionales, conlleva en muchos casos a una disminución apreciable de la solubilidad del material, de manera que es necesario encontrar un equilibrio entre ambas propiedades, que repercutirán de manera directa en la fabricación del dispositivo.^{80,81,82}

Los ejemplos de utilización de derivados de truxenona en dispositivos, son más escasos que los publicados en el caso de la molécula de triindol. En la bibliografía únicamente se encuentran ejemplos de aplicaciones fotovoltaicas de derivados de truxenona en los que los grupos carbonilos han sido funcionalizados para aumentar el carácter aceptor de electrones de esta molécula.

En 2013, Nielsen y col. describen la preparación de células solares de doble capa a partir de láminas preparadas con los derivados **50** y **51** (Figura I.27),⁸³ utilizando como dadores ftalocianina de zinc o subftalocianina de zinc. Los valores de eficiencia de conversión de fotones en electrones, encontrados para estos sistemas de medida fueron de 1,0 y 0,6 % utilizando **50** con la subftalocianina y la ftalocianina respectivamente y de 0,7 y 0,1 % utilizando **51** en las mismas condiciones.

⁸⁰ Anthony, J. E.; Facchetti, A.; Heeney, M.; Marder, S. R.; Zhan, X. *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3876.

⁸¹ Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2208.

⁸² Gao, X.; Hu, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 3099.

⁸³ Nielsen, C. B.; Voroshazi, E.; Holliday, S.; Cnops, K.; Rand, B. P.; McCulloch, I. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 73.

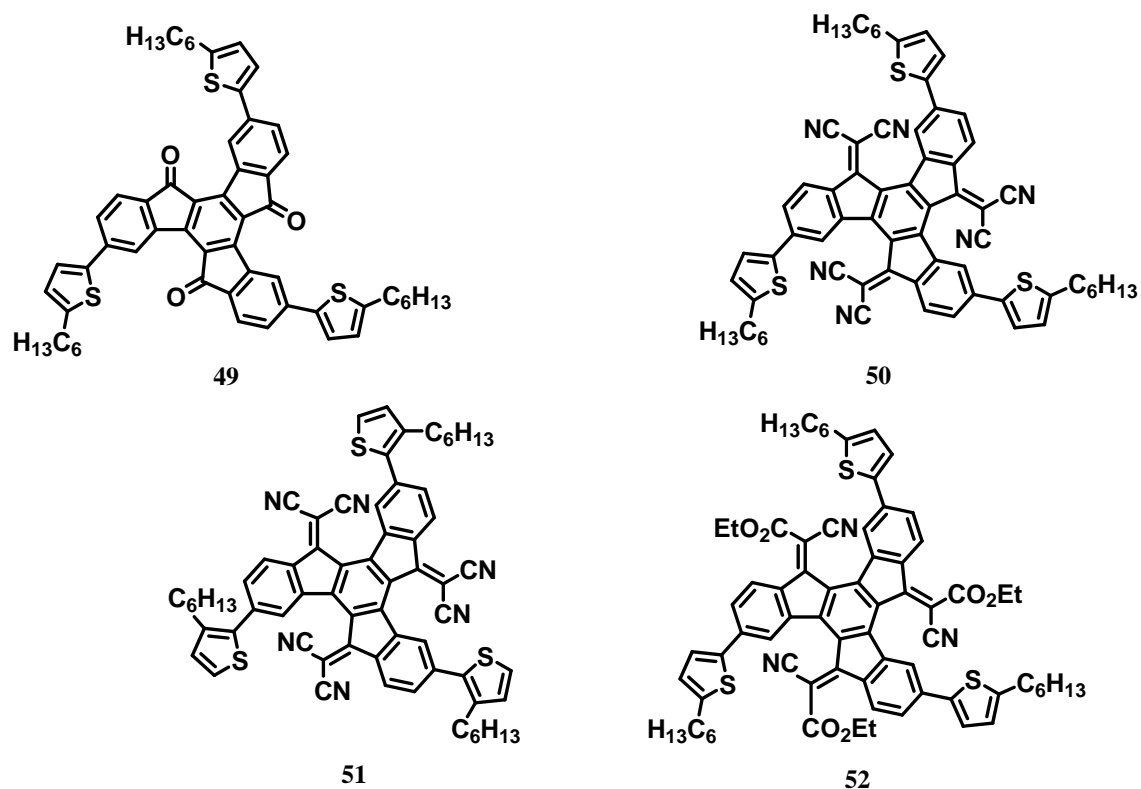


Figura I.27 Estructuras de los derivados **49-52**.

Posteriormente,⁸³ la sustitución de los grupos carbonilo en **49** por tres grupos cianoacetato, da lugar al compuesto **52** que de nuevo se utilizó en la preparación de dispositivos fotovoltaicos de doble capa, en condiciones similares a las anteriormente expuestas. Sin embargo, esta estrategia no ha dado lugar a mayores valores de PCE.

Objetivos

Teniendo en cuenta los resultados previos obtenidos anteriormente en el grupo, el objetivo principal de esta tesis se centra en la obtención de nuevos cristales líquidos discóticos basados en la molécula de 10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*] (triindol), mediante la modificación de la plataforma tanto en la periferia como en los nitrógenos con el fin de determinar claras relaciones estructura-propiedad. El objetivo final es la optimización de la autoorganización de estos materiales hacia su incorporación en dispositivos electrónicos.

Además, se presenta una nueva plataforma discótica π -conjugada, 10-dihidro-15*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15-ona, la diazatruxenona, que posee elementos estructurales tanto del triindol como de la truxenona. Este diseño estructural desimetriza la molécula, le confiere un interesante comportamiento redox anfótero y la convierte en un buen candidato en la obtención de semiconductores ambipolares.

Los objetivos específicos de esta tesis son:

1. Síntesis y caracterización de una serie de derivados de hexa (*p*-fenilnonil) triindol funcionalizados en las posiciones nitrogenadas con cadenas alquílicas de diferente longitud y estudio de la influencia de las mismas en las propiedades mesomórficas y semiconductoras de estos compuestos.
2. Estudio de una serie de *N*-trialquil triindoles cristalinos funcionalizados en las posiciones nitrogenadas con cadenas alquílicas de diferente longitud, a fin de obtener una mejor comprensión de las fuerzas intermoleculares que inducen la organización de esta plataforma.
3. Síntesis de dos regioisómeros de *N*-metil triindol funcionalizados con 3 grupos *p*-fenilnonil en las posiciones 2,7,12 y 3,8,13, respectivamente, Estudio de la influencia de la reducción del número de cadenas periféricas y de su posición en las propiedades mesomórficas de esta plataforma.
4. Síntesis de diferentes triindoles trialquilados funcionalizados en las posiciones 3,8,13 con 3 cadenas alquílicas unidas a través de grupos conectores con diferente naturaleza electrónica y estudio de sus propiedades mesomórficas. Estudio de la influencia de los distintos conectores en las propiedades electrónicas de estos materiales.

5. Síntesis y estudio de las propiedades electrónicas y de autoensamble de la diazatruxenona y diferentes derivados dialquilados en la búsqueda de nuevas plataformas semiconductoras.
6. Funcionalización de la diazatruxenona mediante la incorporación de cadenas alquílicas largas unidas al núcleo central mediante diferentes conectores, siguiendo la estrategia para la obtención de cristales líquidos semiconductores basados en triindol.
7. Funcionalización de la diazatruxenona con grupos de diferente naturaleza electrónica, con el fin de determinar si en esta plataforma es posible inducir la formación de mosofases mediante factores electrónicos.

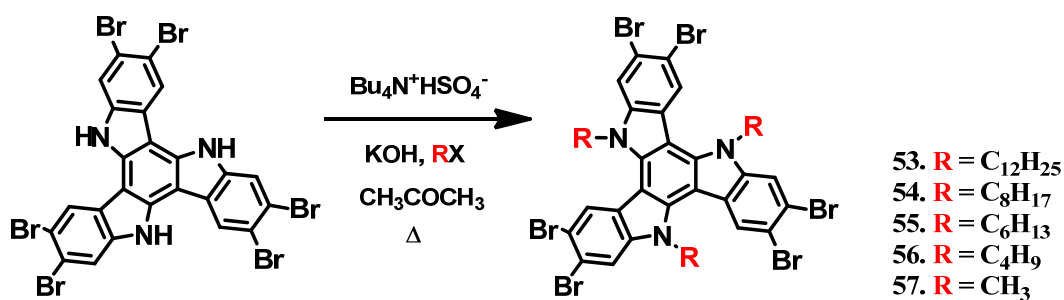
***Capítulo 1. N-Trialquil
Triindol Hexasustituido***

1.1. Síntesis de nuevos derivados de triindol

Como se ha mostrado en la introducción, estudios preliminares en el grupo de investigación confirman el triindol como una prometedora plataforma en la obtención de cristales líquidos semiconductores, cuyas propiedades de transporte pueden ser moduladas variando la conexión entre las cadenas alquílicas y el núcleo central.

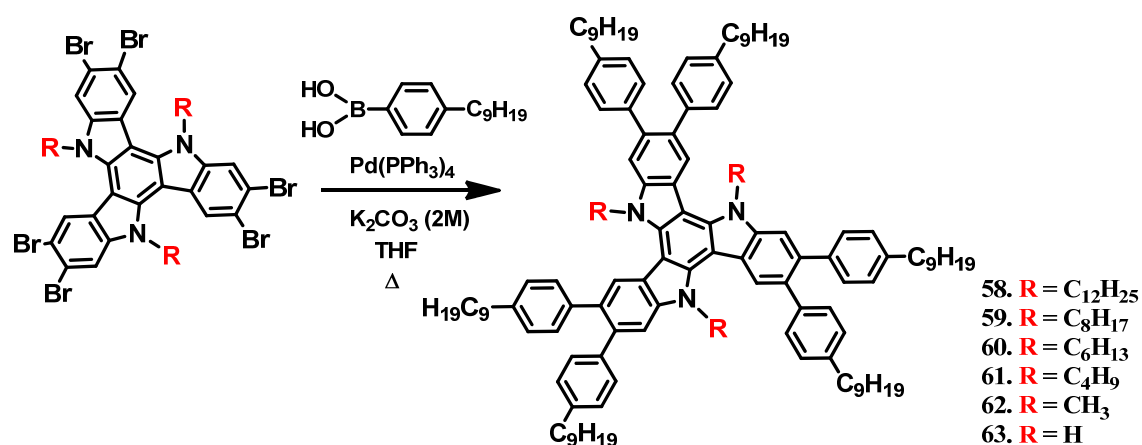
En este capítulo, se describe la síntesis de una serie de derivados con 6 cadenas alquílicas de 9 carbonos conectadas al núcleo central a través de grupos fenilos, y se ha variado el tamaño de las cadenas alquílicas unidas a los nitrógenos. La elección de las cadenas *p*-fenilnonil se realizó considerando estudios preliminares realizados en el grupo de investigación que demuestran que los conectores fenilos aumentan el orden intracolumnar al dificultar movimientos de traslación y rotación de las unidades moleculares en las columnas.⁴⁸ Los resultados de este estudio muestra cómo mediante la funcionalización de esta molécula a través de los nitrógenos es posible también influir drásticamente en la organización supramolecular que adoptan las mismas, así como en sus propiedades semiconductoras.

La obtención de esta familia de mesógenos se realizó partiendo de hexabromo triindol. La síntesis de este compuesto quedó reflejada en el capítulo de introducción. En un primer paso se lleva a cabo la reacción de alquilación de la plataforma hexabromada en medio básico utilizando tetra-*n*-butilamonio hidrogenosulfato como catalizador de transferencia de fase, tratamiento con el agente alquilante correspondiente y acetona como disolvente (Esquema 1.1). Estos derivados (compuestos **53-57**) se obtienen directamente del crudo de reacción como sólidos y tras lavarlos con acetona se utilizan directamente en el siguiente paso de reacción sin más purificación.



Esquema 1.1. Síntesis de *N*-alquil hexabromotriindol.

Los compuestos **58-63** se sintetizaron mediante 6 acoplamientos Suzuki del correspondiente *N*-alquil hexabromotriindol con ácido 4-fenilnonilborónico, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, una solución 2M de K_2CO_3 como base y THF como disolvente (Esquema 1.2). Tras purificación mediante columna cromatográfica se obtienen los productos deseados con un rendimiento de 42 % (**58**), 49 % (**59**), 47 % (**60**), 80 % (**61**) y 86 % (**62**).



Esquema 1.2. Esquema sintético de los derivados **60-63**.

En el caso del hexabromotriindol sin sustitución en los nitrógenos (compuesto **63**), se obtuvo sin embargo una mezcla difícil de purificar (Figura 1.1), debido a la parcial arilación del nitrógeno de la plataforma (compuesto **64**). Con el fin de aumentar el rendimiento en este último caso, la reacción de acoplamiento se lleva a cabo en un equipo de microondas que conduce a un aumento considerable en el rendimiento (73 %).

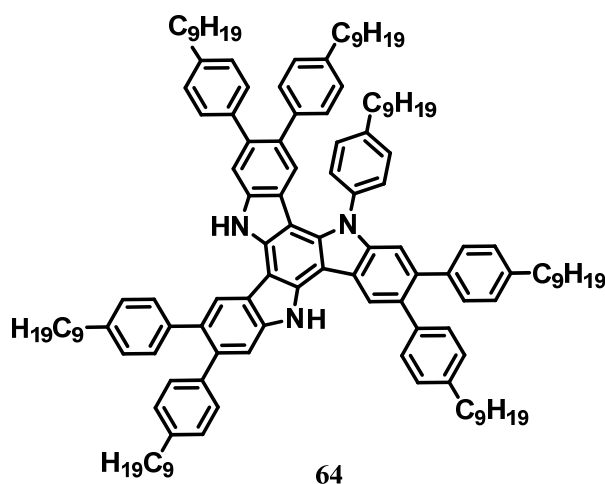


Figura 1.1. Estructura del derivado **64**.

La estructura de todos estos compuestos fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , y espectrometría de masas exactas (véase experimental y anexos A.1).

1.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

Con el fin de estimar los niveles de energía frontera de los nuevos derivados sintetizados y evaluar su posible incorporación en dispositivos se realizó un estudio mediante UV-vis y voltametría cíclica respectivamente.

La figura 1.2 muestra los espectros de absorción de los derivados **58-63** realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M. En la tabla 1.1 se recoge la longitud de onda de la absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), el coeficiente de extinción molar (ϵ) para los distintos derivados y el borde de absorción óptico medido en el onset ($E_g^{\text{onset,opt}}$).

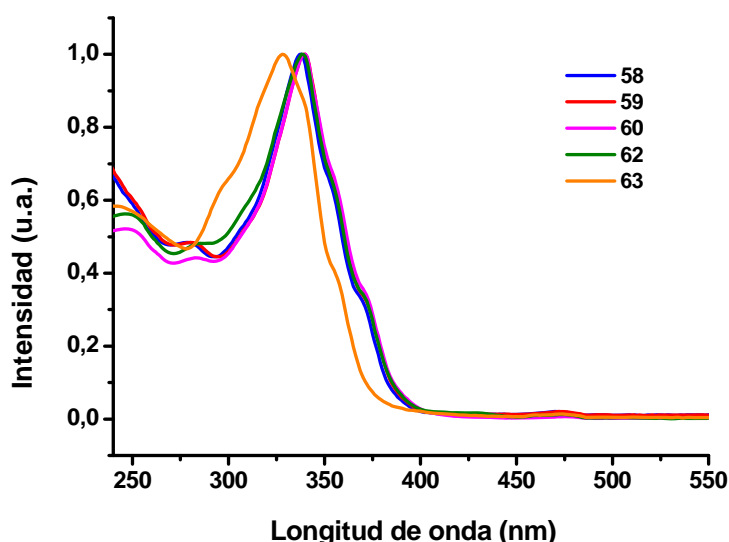


Figura 1.2. UV a $c = 1 \times 10^{-5}$ M de los derivados **58** (azul), **59** (rojo), **60** (magenta), **62** (verde) y **63** (naranja).

De manera general la alquilación de la plataforma da lugar a espectros caracterizados por una banda de absorción de alta energía, produciéndose un desplazamiento batocrómico de 12 nm del máximo de absorción, en relación al espectro del triindol sin sustitución en el nitrógeno (compuesto **63**). Por otra parte, la longitud de las cadenas no afecta a la absorción de estos compuestos, siendo los espectros de absorción de los derivados **58-62** prácticamente superponibles.

Tabla 1.1. Valores de λ (nm) en el máximo de absorción, coeficiente de extinción molar (ϵ) y valores del borde de absorción óptico calculado en el onset (eV) de los distintos derivados en disolución.

Compuesto	$\lambda_{(\text{máx})}$, (log ϵ)	$E_g^{\text{onset,opt}}$
58	340 (5,09)	2,92
59	339 (5,11)	2,92
60	338 (4,97)	2,92
61	340 (4,92)	2,92
62	338 (4,73)	2,92
63	328 (4,72)	2,92

Los potenciales redox de los nuevos compuestos se estudiaron mediante voltametría cíclica. Los experimentos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, empleando un electrodo de platino como electrodo de trabajo, un electrodo saturado de Ag/AgCl como referencia y un hilo de platino como contra-electrodo. Las medidas se hicieron en disoluciones milimolar de CH_2Cl_2 y a una velocidad de 100 mV/s, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Como electrolito soporte se empleó tetra-*n*-butilamonio hexafluorofosfato (TBAPF₆) en una concentración 0,1 M.

Todos los derivados se oxidan fácil y reversiblemente mostrando más de un proceso (Figura 1.3).

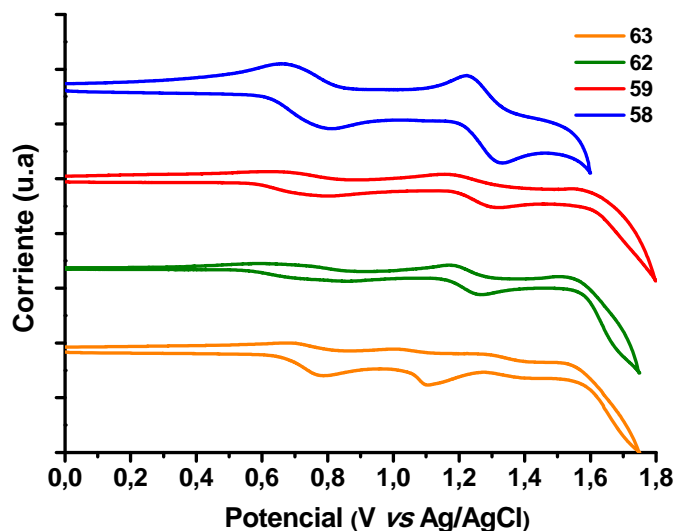


Figura 1.3. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M de los derivados **58** (azul), **59** (rojo), **62** (verde) y **63** (naranja).

Los valores de energía del orbital HOMO (Tabla 1.2) para los derivados **58-63** se han calculado a partir del primer potencial de oxidación con relación al par ferroceno/ferricinio, basado en el valor de -4,8 eV (para Fc/Fc⁺) respecto al vacío. El valor energético del LUMO, puede calcularse por diferencia entre el valor de energía del orbital HOMO y el valor del borde de absorción óptico, *bandgap óptico*, calculado a partir de los espectros de UV-vis ($E_g^{onset,opt}$).

Tabla 1.2. Valores de energía del nivel HOMO (experimental) y del LUMO (teórico) en eV, primer potencial de oxidación en V y borde de absorción óptico estimado (a partir de los espectros de absorbancia) en eV de los derivados estudiados en disolución.

Compuesto	E _{ox}	HOMO	LUMO	$E_g^{onset,opt}$
58	0,71	- 5,1	- 2,18	2,92
59	0,73	- 5,1	- 2,18	2,92
60	0,70	- 5,1	- 2,18	2,92
61	0,73	- 5,1	- 2,18	2,92
62	0,65	- 5,0	- 2,08	2,92
63	0,74	- 5,1	- 2,18	2,92

De los resultados recogidos en la tabla anterior se puede concluir de manera general que la oxidación reversible los convierte en potenciales candidatos para el transporte de huecos con unos valores de energía del orbital HOMO próximos a la función de trabajo del Au ($\phi_{Au} = 5,1$ eV), resultado clave para el estudio de sus propiedades semiconductoras mediante su incorporación a dispositivos.

1.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ¹H-RMN

El desplazamiento a campo alto de las señales aromáticas de las moléculas al incrementar la concentración de las muestras en ¹H-RMN, está ampliamente documentado como síntoma de la existencia de interacciones aromáticas. Cuando dos o más anillos se encuentran próximos en el espacio, el núcleo de una molécula se encuentra afectado por la anisotropía magnética de la corriente del anillo de la molécula vecina, influyendo en su desplazamiento químico. El mayor o menor desplazamiento de las señales en experimentos de ¹H-RMN a concentración variable, proporciona además gran información acerca de la estructura de los agregados formados.

El estudio de agregación de las moléculas en disolución nos proporciona también una herramienta eficaz para entender la naturaleza de las fuerzas que dirigen su autoorganización. Así, las interacciones de tipo $\pi \cdots \pi$ se encuentran generalmente favorecidas en derivados que presenten en su estructura grupos aceptores de electrones.⁸⁴ Esto se ha racionalizado considerando que la presencia de estos grupos funcionales provoca una disminución de la densidad electrónica del sistema, disminuyendo la repulsión existente entre dos nubes electrónicas π adyacentes.⁸⁵ Por el contrario, las interacciones de tipo catión $\cdots \pi$ o C-H $\cdots \pi$ siguen la tendencia contraria y se ven favorecidas por la presencia de grupos dadores de electrones unidos al núcleo aromático, al aumentar la riqueza electrónica del aceptor π . Estudios previos sobre triindoles funcionalizados con grupos con distinta naturaleza electrónica han demostrado que el triindol tiene una gran tendencia a autoorganizarse debido a interacciones C-H $\cdots \pi$. Estas interacciones están favorecidas por la riqueza electrónica del triindol y la polarización de los grupos metileno unidos al nitrógeno.^{49,50}

Con estos antecedentes, se ha evaluado la capacidad de autoensamble de estos nuevos derivados mediante la realización de un estudio cualitativo a concentración variable en CDCl₃ por ¹H-RMN.

En los derivados **58-61**, no se observa dependencia de las señales de RMN con la concentración. Sin embargo en los derivados **62** (Figura 1.4.a) y **63** (Figura 1.4.b) se observa una variación en el desplazamiento químico de las señales aromáticas hacia campo alto al aumentar la concentración en CDCl₃, lo que refleja una mayor tendencia a agregarse en estos derivados. El mayor desplazamiento químico de las señales se produce en las correspondientes a los protones del núcleo (H_a y H_b) presentando un desplazamiento del orden de 0,10 ppm, mientras que en el caso de las señales correspondientes al conector fenilo y las señales alifáticas de las cadenas alquílicas no se aprecia desplazamiento alguno al pasar de una concentración de 5×10^{-3} a 5×10^{-2} M. Por otro lado, se puede observar también un desplazamiento a campo alto para el *N*-CH₃ en el derivado **62** y para la señal *N*-H en el derivado **63**. De hecho, ambas señales son las que sufren el cambio más pronunciado.

⁸⁴ Cockroft, S. L.; Perkins, J.; Zonta, C.; Adams, H.; Spey, S. E.; Low, C. M. R.; Vinter, J. G.; Lawson, K. R.; Urch, C. J.; Hunter, C. A. *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1062.

⁸⁵ Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.

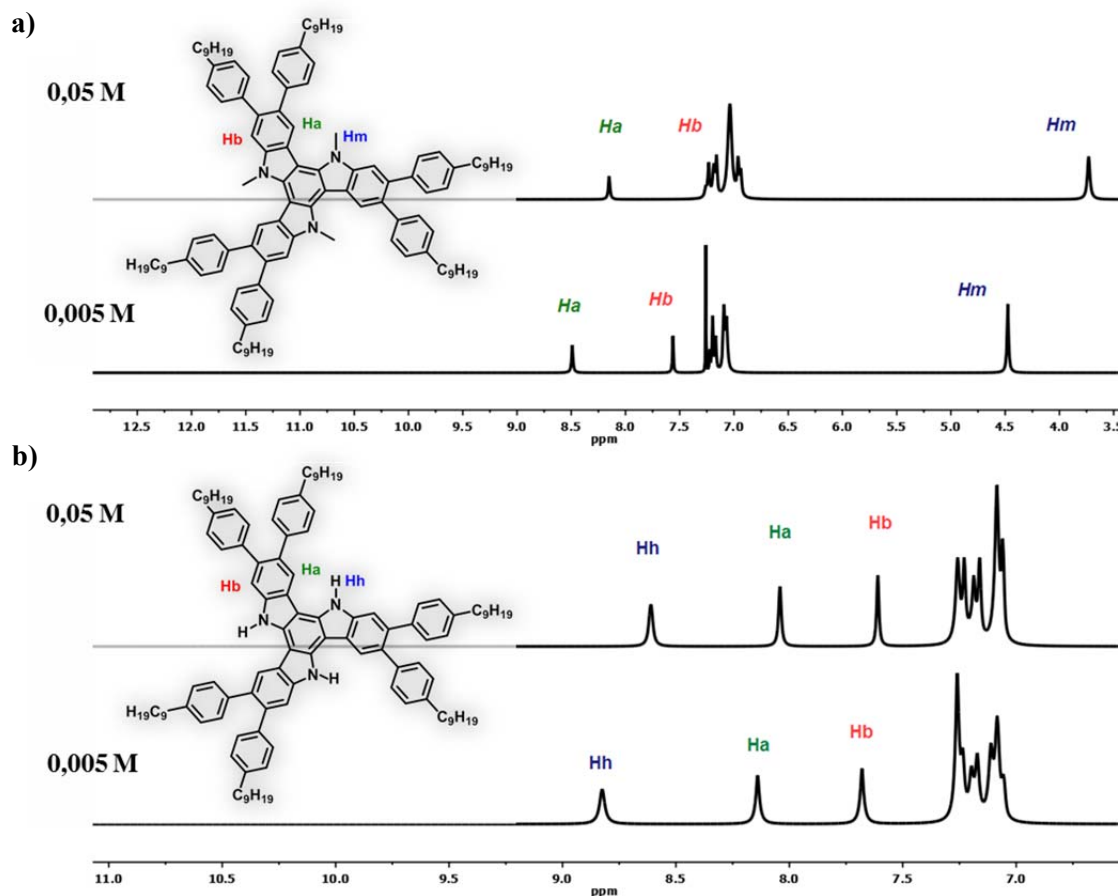


Figura 1.4. Espectros de ^1H -RMN (200 MHz, 298 K) a diferentes concentraciones en CDCl_3 de los derivados a) **62** y b) **63**.

Como se mencionó anteriormente, el estudio de los agregados en disolución por ^1H -RMN, proporciona una interesante información estructural sobre la disposición supramolecular de los agregados. En este caso particular, el hecho de que solo los protones aromáticos de las señales del triindol (H_a y H_b) y las señales $N\text{-CH}_3/N\text{-H}$ se vean afectados, sugiere, que una molécula se encuentra girada 60° con respecto a la siguiente dentro del agregado. En esta configuración, sólo los protones afectados estarán situados sobre el cono de desapantallamiento del sistema aromático de la unidad vecina, lo que explicaría, que sean los únicos que sufren desplazamiento químico al variar la concentración.

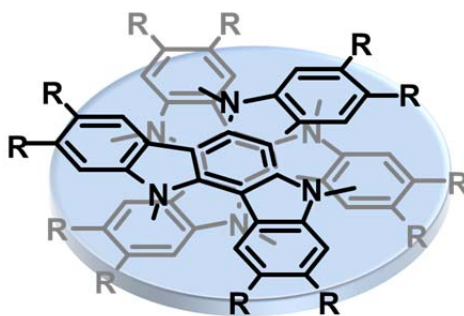


Figura 1.5. Esquema representativo de agregación y configuración del derivado **62** en disolución de CDCl_3 .

1.4. Estudio de sus propiedades mesomórficas

El comportamiento cristal líquido de esta nueva familia se estudió mediante análisis térmico diferencial (DSC), microscopía óptica con luz polarizada (MOP) y difracción de rayos X (DRX).

Las propiedades térmicas de los derivados **58-63** se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Propiedades mesomórficas y temperaturas de transición ($^{\circ}\text{C}$) de los compuestos **58-63**.

Compuesto	Transición de fase ($^{\circ}\text{C}$) [KJ mol^{-1}] ^a
58	C 39,3 (39,7) Col _{ho} 153-160 ^b I
59	C 45,8 (4,7) Col _{ho} 128,8 (0,61) I
60	C 88,41 (0,15) Col _r 122,5 (0,47) I
61	Cr 48,9 (13,6) I
62	Col _{ho} ~190 (dec.) ^c
63	Col _{ho} ~110 (dec.) ^d

^a Datos obtenidos del primer ciclo de calentamiento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. C, sólido; Cr, cristal; Col_{ho}, columnar hexagonal ordenada; Col_r, columnar rectangular; I, líquido isotrópico. ^b Temperatura de transición determinada por MOP. ^c Aunque el análisis por TGA muestra una pérdida de peso del 1% a temperaturas superiores de 350°C , por MOP no se observa cambios, DSC muestra un pequeño pico exotérmico a $\sim 190^{\circ}\text{C}$ indicando el inicio de descomposición (dec.) del compuesto. ^d Aunque la pérdida de peso (1%) por TGA tiene lugar a $\sim 150^{\circ}\text{C}$ y no se observa cambio en MOP, en DSC un pequeño pico exotérmico a $\sim 110^{\circ}\text{C}$ indica el comienzo de la descomposición (dec.).

El calentamiento de los distintos derivados en una platina calefactora con una rampa de 10 °C/min y su observación en un microscopio óptico con polarizadores cruzados permite determinar su temperatura de fusión (excepto para los derivados **62** y **63** que descomponen antes de fundir), así como la posible formación de mesofases.

El estudio de esta familia de derivados por MOP, permitió determinar, que todos los derivados presentan comportamiento cristal líquido excepto el compuesto **61**. Este último se presenta como un compuesto cristalino que pasa a líquido isotrópico en torno a 49 °C sin mostrar ninguna transición intermedia. Los derivados **58-60** se presentan como sólidos cristalinos a temperatura ambiente, mostrando pequeñas variaciones en sus temperaturas de fusión y revelando texturas típicas de mesofases al observarlos entre polarizadores cruzados. Al calentar, el derivado **58** muestra una fase líquido-cristalina altamente fluida entre 153 y 160 °C. Este comportamiento mesomórfico también se observa en los derivados **59** y **60** a una temperatura de 128,8 y 122,5 °C, respectivamente. El estudio por MOP revela texturas de forma pseudocónica para los derivados **58** y **59**, típicas de mesofases columnares hexagonales en los rangos de temperaturas ya mencionados (Figura 1.6).

El estudio por DSC (Anexo A.4.1) de los derivados **58** y **59** confirma lo observado al MOP. Además, los derivados **58** y **59** exhiben un fenómeno de histéresis al enfriar en el proceso de cristalización, mostrando un estado superenfriado que mantiene las características estructurales de las mesofases.

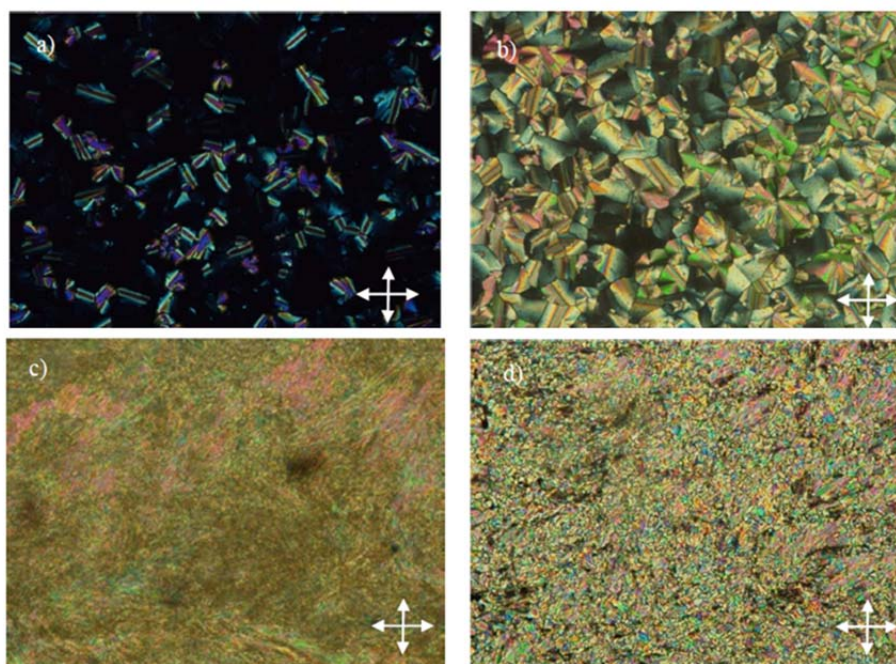


Figura 1.6. Textura observada por MOP de los derivados a) **58**, b) **59**, c) **62** y d) **63**.

En contraste, los derivados *N*-sustituidos con tres metilos (compuesto **62**), o sin funcionalizar en los nitrógenos (compuesto **63**), se obtienen como ceras que cuando se observan entre polarizadores cruzados muestran birrefringencia y a medida que se aumenta la temperatura aumenta la fluidez. Ambos compuestos descomponen antes de llegar a pasar a líquido isotrópico (temperatura de descomposición 190 °C para **62** y 110 °C para **63**). A pesar de estos resultados estos dos derivados se consideran cristales líquidos columnares hexagonales, en base a su estudio mediante DRX, como se mostrará a continuación.

Los estudios de difracción de rayos X fueron llevados a cabo en colaboración con el grupo del catedrático José Luis Serrano del departamento de química orgánica de la facultad de ciencias de la Universidad de Zaragoza. Los experimentos de rayos X se llevaron a cabo tanto a temperatura ambiente como a las temperaturas de las mesofases (véase anexo A.2.1).

Los patrones de rayos X de los derivados **58**⁴⁸ y **59**, tras el tratamiento térmico descrito, presentan dos máximos en la región de bajos ángulos, que corresponden a espaciados recíprocos en la relación 1: $\sqrt{3}$. Estos máximos se asignan a las reflexiones (100) y (110) de una red bidimensional hexagonal con un parámetro de red $a = 31,0$ y $28,8$ Å, respectivamente. En la zona de altos ángulos aparece un halo difuso a $4,5$ Å (compuesto **58**) y a $4,4$ Å (compuesto **59**) típico del orden a corto alcance de las cadenas alifáticas. Además, presentan un máximo difuso adicional con refuerzo de intensidad en el medio ($4,4$ Å). Este máximo corresponde al apilamiento periódico de los núcleos (*c*). El derivado **60**, también presenta dos máximos en la región de bajos ángulos, pero a diferencia de los compuestos **58** y **59**, presentan un ratio de 1: $\sqrt{4}$ pudiéndose indexar como (110) y (020), planos típicos de una red rectangular. También a altos ángulos se puede observar un halo difuso a $4,3$ Å correspondiente a las cadenas alquílicas.

Los patrones de difracción de rayos X para los derivados **62** y **63** muestran en la región de bajos ángulos un conjunto de máximos que permiten identificar inequívocamente las mesofases como columnares hexagonales. En el caso del compuesto **62**, estos máximos presentan una relación en el espacio recíproco de 1: $\sqrt{3}$:2: $\sqrt{7}$ respectivamente y pueden indexarse como (100), (110), (200) y (210), con parámetro de red $a = 30,1$ Å. Además, también puede observarse en la región de altos ángulos un máximo a $3,46$ Å que corresponde a la distancia de apilamiento periódico de los núcleos. En particular, la nitidez de este máximo sugiere un mayor orden dentro de las columnas (Figura 1.7). Así mismo, su patrón de rayos X presenta a ángulos medios

un máximo difuso adicional, asignado al doble de la distancia de apilamiento. Ello sugiere la existencia de un cierto orden local dentro de la columna. Este resultado concuerda con el modelo propuesto en base a los estudios de agregación por ^1H -RMN que sugieren que dentro de las columnas cada molécula está girada 60° con respecto a la siguiente unidad molecular.

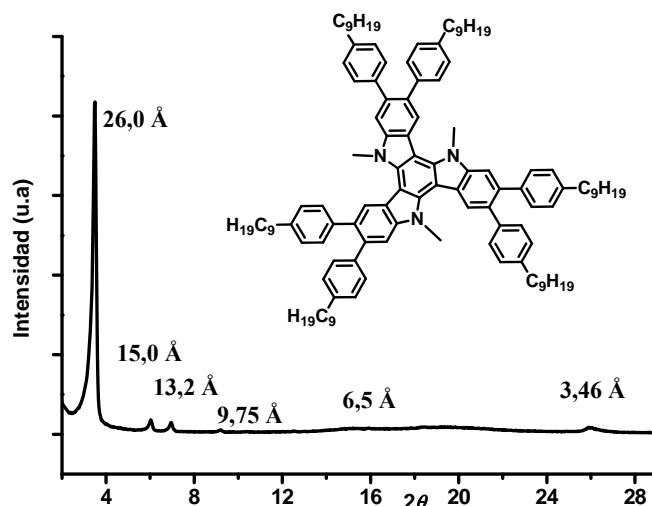


Figura 1.7. Representación XY del difractograma de rayos X de la mesofase a temperatura ambiente del triindol representado.

Para el derivado **63**, el patrón de rayos X muestra dos máximos en la región de bajos ángulos con una relación entre ellos de $1:\sqrt{3}$ y que se indexan como (100) y (110) de una red bidimensional hexagonal y con un parámetro de red $a = 31,3 \text{ Å}$. En la zona de altos ángulos aparece un halo difuso correspondiente a una distancia de apilamiento de $3,30 \text{ Å}$.

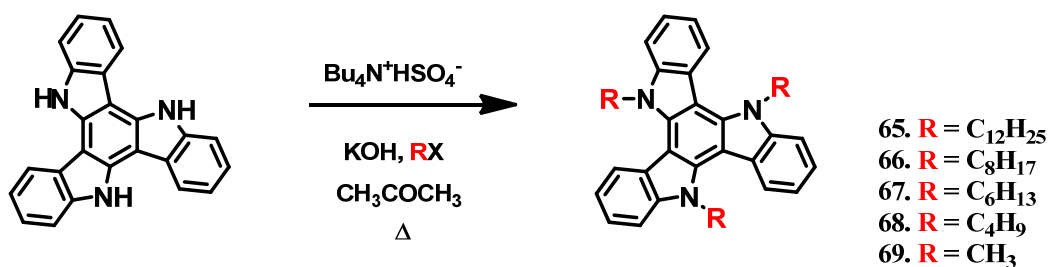
Al comparar la distancia de apilamiento (c) de estos 6 derivados se observa que para los compuestos **62** ($c = 3,46 \text{ Å}$) y **63** ($c = 3,30 \text{ Å}$) esta distancia se reduce en 1 Å con respecto a los materiales **58** y **59** ($c = 4,4 \text{ Å}$) y **60** ($c = 4,3 \text{ Å}$). En el caso del derivado **63**, esta reducción en el valor de c se debe probablemente a la mayor planaridad de la plataforma no sustituida en los nitrógenos.⁵⁹ Sin embargo, el mayor orden observado en el derivado **62** no es tan evidente.

En todo caso las cortas distancias intramoleculares observadas en las mesofases de estos dos derivados, unido a sus favorables propiedades, los convierte en buenos candidatos para el transporte de huecos.

1.5. Estructura cristalina

Con el fin de comprender mejor el papel de las cadenas *N*-alquil en las preferencias de organización de estos núcleos mesogénicos, se llevó a cabo la síntesis y el estudio comparativo de la estructura, mediante difracción de rayos X de monocristal, de sus análogos cristalinos no mesogénicos (compuestos **65-69**).

Estos se obtuvieron fácilmente mediante reacción de alquilación de triindol en medio básico y en presencia de un catalizador de transferencia de fase siguiendo un procedimiento ya descrito (Esquema 1.4).



Esquema 1.4. Síntesis de *N*-alquil triindol **65-69**.

Un estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (FE-SEM) permite visualizar como la longitud de la cadena alquílica influye en el hábito cristalino de dichos derivados, depositados sobre sustratos de silicio por evaporación lenta de disoluciones CH₂Cl₂:CH₃CN en una proporción 1:1. Como se puede observar en la figura 1.8 la mayoría de estos derivados muestran preferencia por crecer en una dimensión formando microcintas (compuesto **65**), varillas (compuesto **66** y **67**) o agujas largas hexagonales (compuesto **69**), el derivado **68** crece formando bloques con forma de prisma.

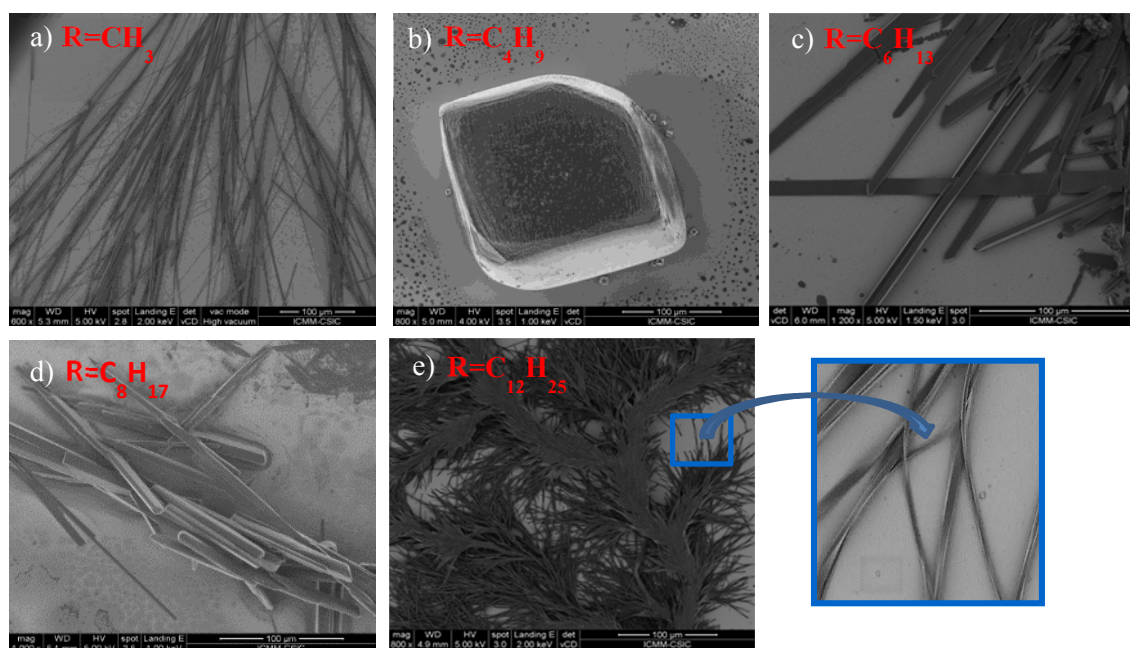


Figura 1.8. Imágenes de la estructura cristalina de los derivados a) **69**, b) **68**, c) **67**, d) **66** y e) **65**, obtenidos por evaporación lenta de una solución $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1) del correspondiente compuesto depositada sobre sustratos de silicio.

Con excepción del derivado **65** que forma cristales demasiados pequeños, todos los demás formaron monocristales de suficiente calidad para su resolución, mediante evaporación lenta de disoluciones de $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (1:1). Las estructuras cristalinas de los derivados **66**⁸⁶ y **69**⁸⁷ se han publicado con anterioridad a este trabajo en el grupo. Los distintos derivados cristalizan en los grupos espaciales *P*-1 (compuesto **66**), *P*2(1)/*c* (compuestos **67** y **68**) y *R*-3 (compuesto **69**).

La figura 1.9 representa el empaquetamiento cristalino de los distintos derivados estudiados. Las representaciones gráficas y medidas se han realizado mediante el programa *Mercury Crystallographic*.⁸⁸

⁸⁶ Gallego-Gómez, F.; García-Frutos, E. M.; Villalvilla, J. M.; Quintana, J. A.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, A.; Díaz-García, M. A.; Gómez-Lor, B. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 738-745.

⁸⁷ García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; d. Andrés, P.; d. Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643-652.

⁸⁸ Macrae, C.F.; Edgington, P.R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G.P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. *Mercury: visualization and analysis of crystal structures. J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453-457.

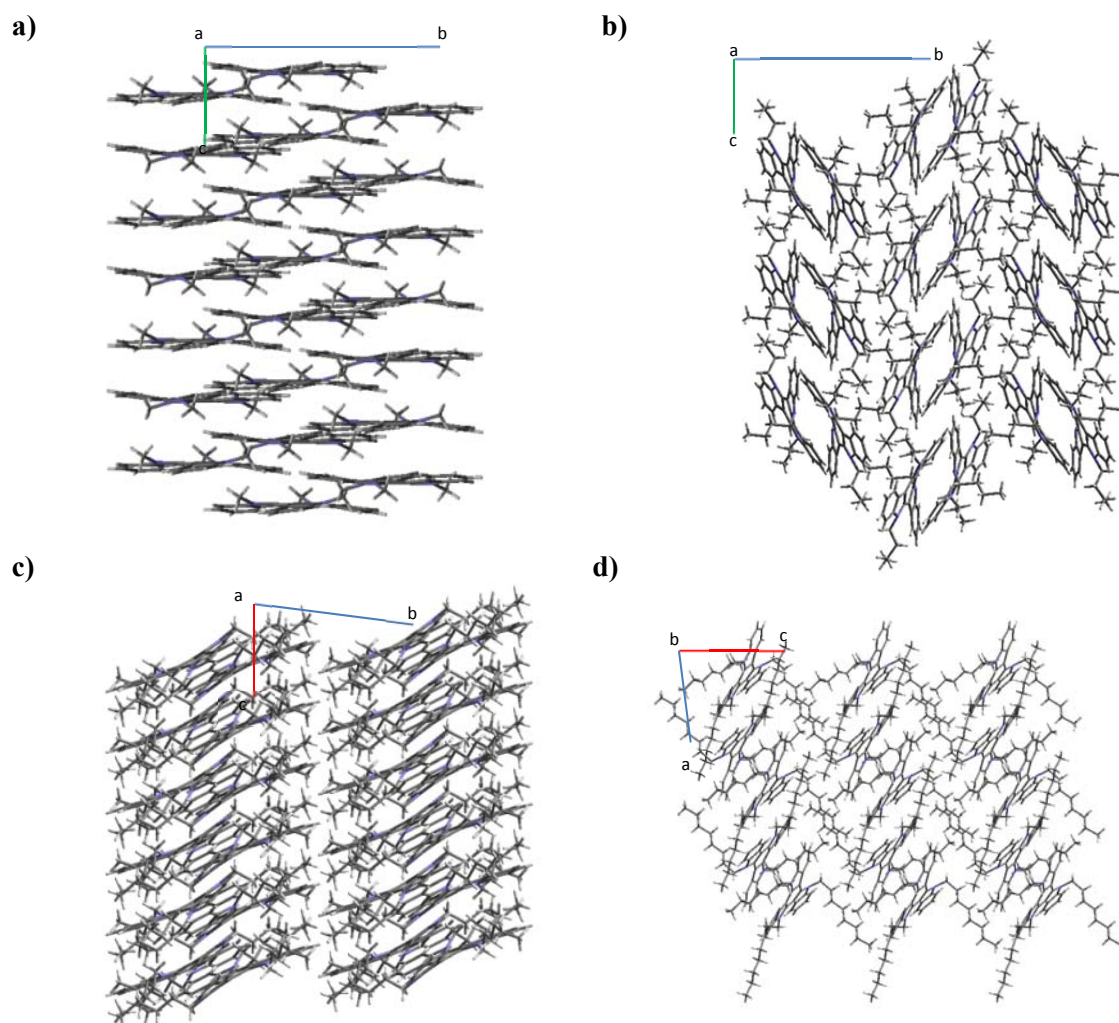


Figura 1.9. Vista del empaquetamiento cristalino de los derivados a) **69** a lo largo del eje *a*, b) **68** a lo largo del eje *a*, c) **67** a lo largo del eje *b* y d) **66** a lo largo del eje *a*.

Una comparación entre el empaquetamiento cristalino de los distintos derivados, permite demostrar que detrás de estos diferentes hábitos cristalinos y morfologías macroscópicas, está la forma en que las moléculas se empaquetan en los cristales e interactúan con sus vecinos más cercanos. Los derivados **66**, **67** y **69** cristalizan formando columnas, favoreciendo el crecimiento macroscópico unidimensional, en contraste con el derivado **68** que cristaliza formando dímeros sin mostrar ninguna dirección preferente.

Para comprender el origen de estas diferentes tendencias de empaquetamiento, se estudió la interacción de las moléculas entre sí mediante el estudio de contactos cortos entre moléculas vecinas.

El derivado **69**, da lugar a una estructura cristalina donde las moléculas se organizan formando columnas favoreciendo así el crecimiento macroscópico unidimensional. En las columnas cada una unidad molecular se encuentra girada 60°

con respecto a la vecina. Las moléculas se disponen de forma alternada a lo largo de la misma dando lugar a distancias intermoleculares ($\pi \cdots \pi$) de 3,53 y 3,68 Å entre unidades adyacentes (Figura 1.10a).

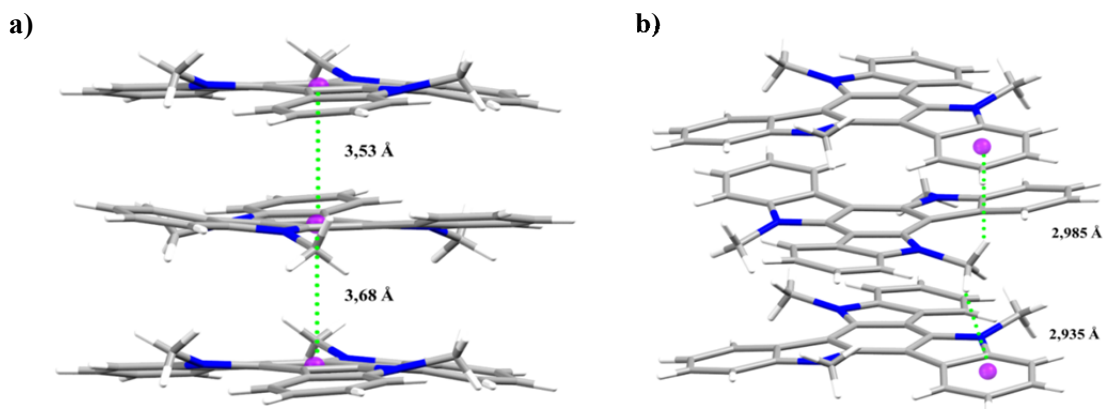


Figura 1.10. a) Representación del *stacking* de las moléculas de *N*-metil triindol, observándose las dos diferentes distancias entre los anillos aromáticos centrales de unidades adyacentes, 3,53 y 3,68 Å y b) representación de interacciones C-H... π de las moléculas de *N*-metil triindol. (N: azul; C: gris; H: gris claro; Centroides del anillo: violeta)

Como se observa en la figura 1.10b cada grupo metilo está involucrado en interacciones de tipo C-H... π con los anillos aromáticos que se encuentran por encima y por debajo en la columna (distancias de contacto entre el hidrógeno del grupo metilo y el centroide del anillo aromático de 6 miembros: 2,935 y 2,985 Å). Considerando la simetría C_3 de esta molécula, todos los grupos metilo están involucrados en la estabilización de la columna. Cabe señalar que aunque este tipo de interacciones son individualmente bastante débiles, sus efectos son aditivos y, por lo tanto, su influencia puede ser realmente importante.^{89,90} Esta red de interacciones explica la alta tendencia de estas moléculas de crecer en una dimensión formando agujas largas. Por otro lado, entre las diferentes columnas no se observa ninguna interacción.

Los derivados **66** y **67** cristalizan también formando columnas a lo largo de una dirección preferente. En este caso, las moléculas no se disponen de forma paralela entre sí, sino que están inclinadas respecto al eje de la columna y desplazadas con respecto a su siguiente vecina dentro de la columna. El análisis de contactos cortos en el cristal, sugiere nuevamente que múltiples interacciones C-H... π son las responsables del

⁸⁹ *The CH/ π interaction. Evidence, Nature and Consequences* (Eds: Nishio, M. Hirioita, Y, Umezawa) Wiley-VCH, New York, **1998**.

⁹⁰ Nishio, M. *CrystEngComm*. **2004**, 6, 130-158.

empaquetamiento y morfología final de los cristales. Dichas interacciones intermoleculares solo se detectan a lo largo de la columna mientras que entre las columnas no se pueden establecer interacciones tal como se observó para el derivado **69**.

Al aumentar la longitud de la cadena alquílica aumenta el número posible de dadores C-H $\cdots\pi$, produciéndose un desplazamiento de las moléculas dentro de la columna. En los cristales de estos dos compuestos (**66** y **67**), varios átomos de H de una de las cadenas alquílicas, de cada componente molecular, está interactuando con diferentes anillos de 5 y 6 miembros de la plataforma heptacíclica situada debajo, mientras que otros átomos de H de otra cadena alquílica está involucrada en diferentes interacciones C-H $\cdots\pi$ con la molécula situada por encima en la columna (Figura 1.11a y b). Así en la estructura cristalina del derivado **66**, cada molécula muestra distancias de contacto de 2,820, 2,810, 2,713 y 2,774 Å con la molécula que se encuentra por debajo y de 2,599 y 3,049 Å con la molécula situada por encima de ella, mientras que para el derivado **67** cada molécula muestra unas distancias de contacto corto de 2,885 y 2,899 Å con la molécula situada encima y 2,837 y 2,798 Å con la molécula situada debajo de ella.

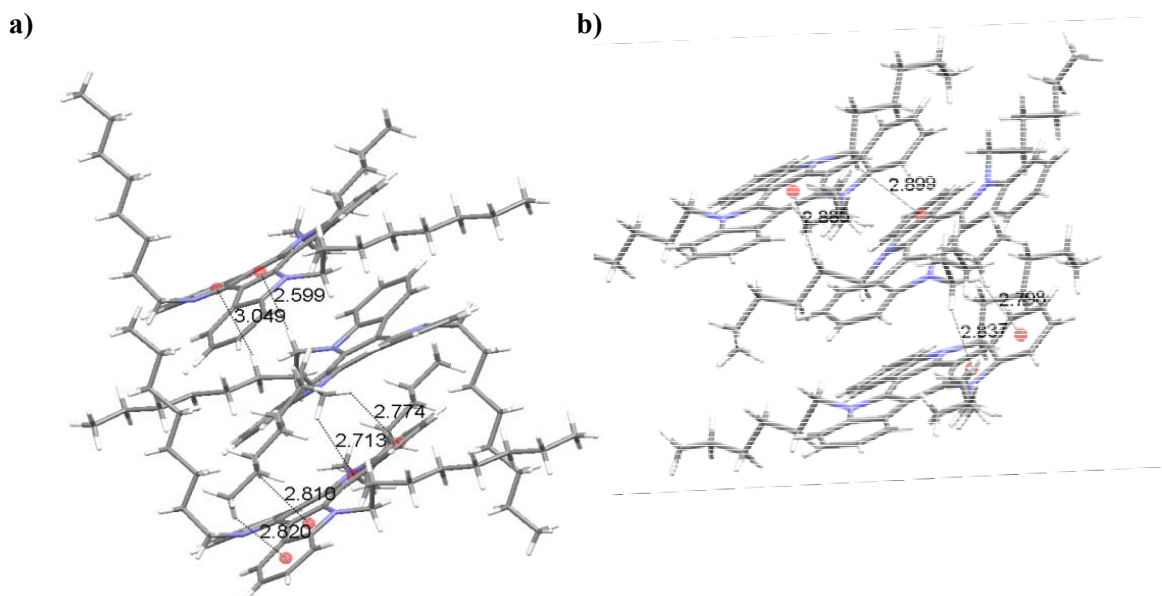


Figura 1.11. Representación de las interacciones intermoleculares C-H $\cdots\pi$ de las moléculas de los derivados a) **66** y b) **67**. (N: azul; C: gris; H: gris claro; Centroides del anillo: rojo)

En contraste, el derivado **68**, como ya se mencionó, cristaliza formando dímeros y se organiza en una matriz tridimensional sin mostrar una dirección de crecimiento preferente. El análisis de su estructura cristalina, nuevamente evidencia como la cooperación de interacciones C-H \cdots π entre los hidrógenos de los grupos butilo y los anillos aromáticos de la plataforma heptacíclica influyen en el empaquetamiento cristalino de este derivado. Mediante el establecimiento de contactos cortos se puede observar como cada grupo butilo está involucrado en interacciones C-H \cdots π con el otro componente del dímero (distancias de contacto: 2,621 y 2,981 Å) pero también con moléculas de dos dímeros adyacentes (distancias de contacto: 2,714 Å) dando lugar a una red tridimensional de interacciones lo que explicaría la morfología en forma de prisma de este compuesto (Figura 1.12).

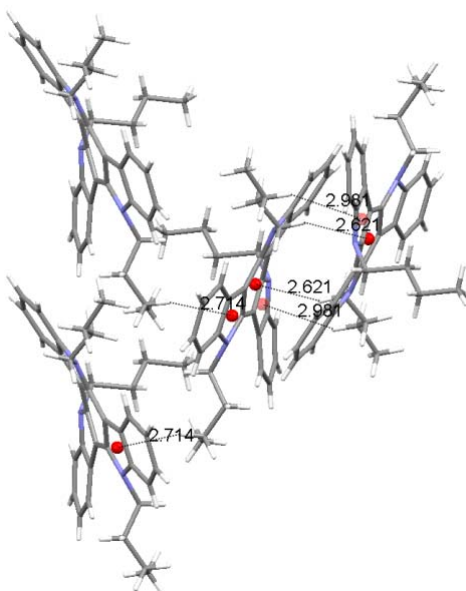


Figura 1.12. Representación de interacciones C-H \cdots π de las moléculas de *N*-butil triindol. (N: azul; C: gris; H: gris claro; Centroides del anillo: rojo).

En resumen, el estudio del empaquetamiento cristalino de los compuestos **66-69** nos permite demostrar que, detrás de los diferentes hábitos cristalinos y morfologías macroscópicas observados en esta familia de derivados se encuentra la forma en que las moléculas se empaquetan e interactúan con sus vecinos más cercanos, y nos permite establecer interesantes paralelismos con sus análogos mesogénicos. Esta tendencia recuerda al comportamiento mesomórfico observado en derivados de triindol, visto con anterioridad, en los que solo las cadenas butil impiden el crecimiento unidimensional.

En particular, el análisis de la estructura cristalina de los derivados *N*-trialquil triindol no sustituidos en la periferia, permite reconocer la contribución de varias

interacciones C-H $\cdots\pi$ en el autoensamble de este tipo de moléculas y enfatiza el efecto favorable ejercido por los grupos *N*-metil en la formación de fases columnares hexagonales altamente ordenadas.

1.6. Medidas experimentales de los valores de movilidad

Dado que los cristales líquidos discóticos tienden a depositarse con los núcleos aromáticos paralelos a los sustratos, el estudio de la movilidad en mesógenos columnares suele realizarse utilizando la técnica SCLC.

Esta técnica consiste en confinar el material a estudiar entre dos electrodos. Un electrodo encargado de inyectar bien electrones o huecos al material y un segundo electrodo de signo contrario que cierra el circuito. Estos electrodos deben cumplir el requisito de que la cesión de cargas, huecos o electrones, tenga un comportamiento óhmico a potenciales bajos. Esto es solo posible si los estados energéticos electrónicos tanto del material como del electrodo están al mismo nivel de energía.

Al representar la corriente obtenida (*J*) frente al voltaje aplicado (*V*) se observa una relación lineal entre *J* y *V* a bajo voltaje que se asocia a una conducción óhmica. Al ir aumentando el voltaje se ve una transición desde la región lineal a otra, donde la relación entre *J* y *V* es cuadrática (*V*²). Esta región recibe el nombre de región limitada por la corriente espacial (SCLC) (Figura 1.13).⁹¹ Este comportamiento se cumple para el caso de un material libre de defectos y trampas. En la región SCLC se utiliza la ecuación de Mott-Gurney para estimar los valores de movilidad.

$$J = \frac{8}{9} \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3}$$

Donde *J* representa la corriente media, ϵ_0 la permitividad medida en el vacío, ϵ_r la constante dieléctrica del material, μ la movilidad del portador de carga, *V* el voltaje aplicado, y *d* el espesor de la celda fabricada. Una vez medido ϵ_r y *d* y representado gráficamente *J/V* se puede extraer los valores de μ .

⁹¹ Mott, N.F.; Gurney, D. *Electronic Processes in Ionic Crystals*; Academic Press: New York, 1970.

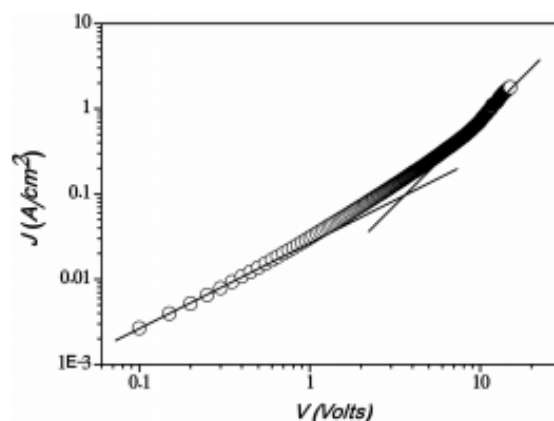


Figura 1.13. Gráfica corriente/potencial aplicado para el derivado **63** con un espesor de 12 μm .

Una de las principales limitaciones de la técnica de SCLC es que los portadores de carga, ya sean huecos o electrones, deben ser inyectados desde electrodos adecuados para cada material. Para tener una buena inyección de tipo óhmico en el dispositivo la diferencia energética entre el orbital HOMO de los semiconductores *tipo p* o el orbital LUMO en semiconductores *tipo n* y la función de trabajo del metal elegido como electrodo debe ser de $\leq 0,3$ eV.

Según lo estudiado y reflejado en el apartado 1.4 de este capítulo, los derivados **62** y **63** son los más prometedores en la búsqueda de eficientes semiconductores transportadores de huecos, considerando el alto grado de orden y baja distancia intracolumnar que presentan, por lo que se ha evaluado su movilidad mediante esta técnica. Estos experimentos se llevaron a cabo en el grupo del Prof. Golemme en la Universidad de Calabria (Italia).^{92,93,94,95}

Teniendo en cuenta el valor de energía del orbital HOMO⁹⁶ para estos derivados **62** (-5,1 eV) y **63** (-5,0 eV) (Tabla 1.2), para la fabricación de los dispositivos se seleccionaron dos electrodos de ITO ($\phi = 4,9\text{-}5,1$ eV),^{97,98}, uno de los cuales fue tratado con plasma con el fin de aumentar su función de trabajo (véase experimental).

⁹² Rose, A. *Phys. Rev.* **1955**, 97, 1538-1544.

⁹³ Blom, P. W. M.; de Jong, M.J.M.; van Munster, M.G. *Phys. Rev. B.* **1997**, 55, R656.

⁹⁴ Reynaert, J.; Arkhipov, V.I.; Borghs, G.; Heremans, P. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 603.

⁹⁵ Blom, P. W. M.; Tanase, C.; de Leeuw, D.M.; Coehoorn, R. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 092105.

⁹⁶ Los valores del orbital HOMO se obtuvieron a partir del primer potencial de oxidación frente al ferroceno; se estimó que para ambas moléculas dispuestas en una película la energía de ionización debía ser 0,1 eV más baja que la energía del HOMO. 'DAndrade, B.W.; Datta, S.; Forrest, S.R.; Djurovich, P.; Polikarpov, E.; Thompson, M.E. *Org. Electr.* **2005**, 6, 11-20.

⁹⁷ Chen, S.-H. *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 073713.

⁹⁸ Sharma, A.; Kippelen, B.; Hotchkiss, P.J.; Marder, S.R. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 163308.

Las medidas se realizaron a temperatura ambiente, aplicando voltajes positivos sobre el electrodo de ITO tratado previamente con plasma, y fueron llevadas a cabo utilizando un electrómetro KEITHLEY 6517A.

Los valores de movilidad obtenidos, μ , son sorprendentemente elevados siendo estos de, $2,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **62** y de $2,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para **63**, valores que pueden llegar a competir con los semiconductores orgánicos policristalinos sin la necesidad de costosos métodos de procesamiento como es la evaporación a vacío. La movilidad del compuesto **58**,⁴⁸ medida con anterioridad usando la misma técnica, es de tan solo $6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Este resultado refleja la importancia que tiene la distancia de apilamiento entre moléculas vecinas dentro de la columna, para obtener un transporte de huecos eficaz.

Además, a partir de esta representación gráfica se obtiene un parámetro clave, voltaje de transición (V_T), y se define como el voltaje de transición entre las dos zonas recién descritas.

$$V_T = \frac{8}{9}en\frac{d^2}{\epsilon_r\epsilon_0}$$

Se puede llevar a cabo la verificación de los resultados de μ obtenidos mediante una comparación de los valores de V_T calculados de forma teórica a partir de la ecuación anterior y los valores de V experimentales (V_{EXP}) extraídos de la curva J-V.

En la Tabla 1.4 se recogen los valores de V_{EXP} y V_T para diferentes muestras de los derivados **62** y **63**, respectivamente. En ambos compuestos se observa un máximo de 3% de diferencia entre ambos valores.

Tabla 1.4. V_{EXP} frente V_T para diferentes muestras de los derivados **62** y **63**.

Compuesto	V_{EXP}	V_T	Compuesto	V_{EXP}	V_T
62	6,88	6,77	63	5,52	5,42
	7,82	7,91		3,6	3,2
	9,07	8,73		13,19	13,29
	7,15	7,26		12,4	12,3
	10,4	10,1			
	16,3	15,6			
	10,1	10			
	24,1	24,7			

1.7. Conclusiones

En este capítulo, hemos demostrado la posibilidad de modular las propiedades mesomórficas del triindol, no sólo mediante su funcionalización periférica, sino también a través de las posiciones nitrogenadas. Estas fases columnares que presentan un alto grado de orden y pequeñas distancias de apilamiento entre los núcleos vecinos pueden ser una respuesta prometedora a la necesidad de procesamiento fácil para la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos.

Los derivados **62** y **63**, presentan valores de movilidad (2,8 y 2,4 cm²V⁻¹s⁻¹) que pueden competir con las movilidades de los mejores materiales orgánicos semiconductores policristalinos, destacando al *N*-trimetil triindol como el derivado más prometedor en la búsqueda de semiconductores orgánicos, basados en esta plataforma.⁹⁹

⁹⁹ Benito-Hernández, A.; Pandey, U.K.; Cavero, E.; Termine, R.; García-Frutos, E.M.; Serrano, J.L.; Golemne, A.; Gómez-Lor, B. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 117.

***Capítulo 2. N-Trialquil Triindol
Trisustituido***

2.1. Síntesis de nuevos derivados de triindol trisustituidos

Como se mencionó en la introducción los cristales líquidos discóticos, representan prometedores candidatos en la obtención de semiconductores orgánicos. En las mesofases columnares características de este tipo de semiconductores la porción aromática de los mesógenos interacciona fuertemente proporcionando un camino para la migración de portadores de carga, mientras que las cadenas alquílicas se encuentran fundidas proporcionando una cobertura aislante. Son sistemas por tanto en los que el transporte es altamente unidireccional y esta característica hace que sea necesaria una favorable alineación de las columnas sobre los sustratos para conseguir un transporte eficaz. Con el fin de facilitar el procesamiento de estos sistemas interesan mesógenos con una relación entre la sección conductora y la sección aislante lo más alta posible.

En este capítulo estudiaremos si es posible disminuir las cadenas alquílicas en la periferia de esta plataforma, manteniendo las propiedades mesomórficas de las mismas. En primer lugar y considerando los altos valores de movilidad determinados para el hexafenilnonil *N*-trimetil triindol estudiamos el efecto que produce reducir el número de cadenas de 6 a 3, así como la posición de las mismas (Figura 2.1). Asimismo se estudiará si la introducción de grupos conectores con diferente naturaleza electrónica, conducen a cambios significativos en las propiedades mesomórficas de estos derivados.

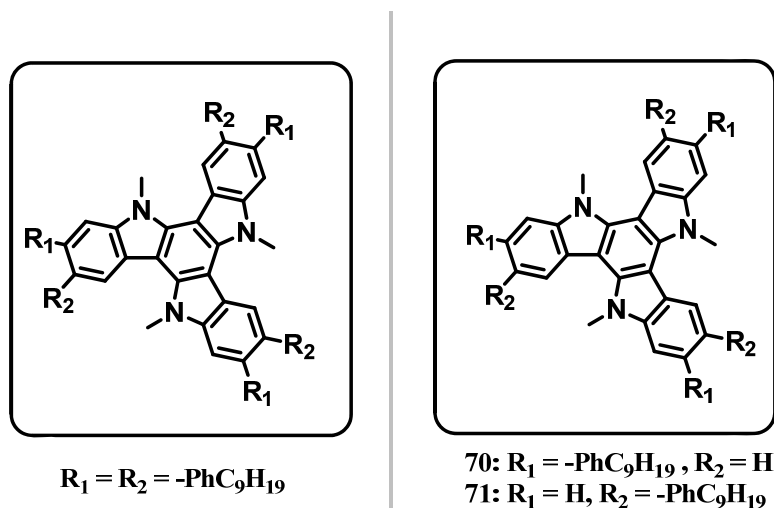
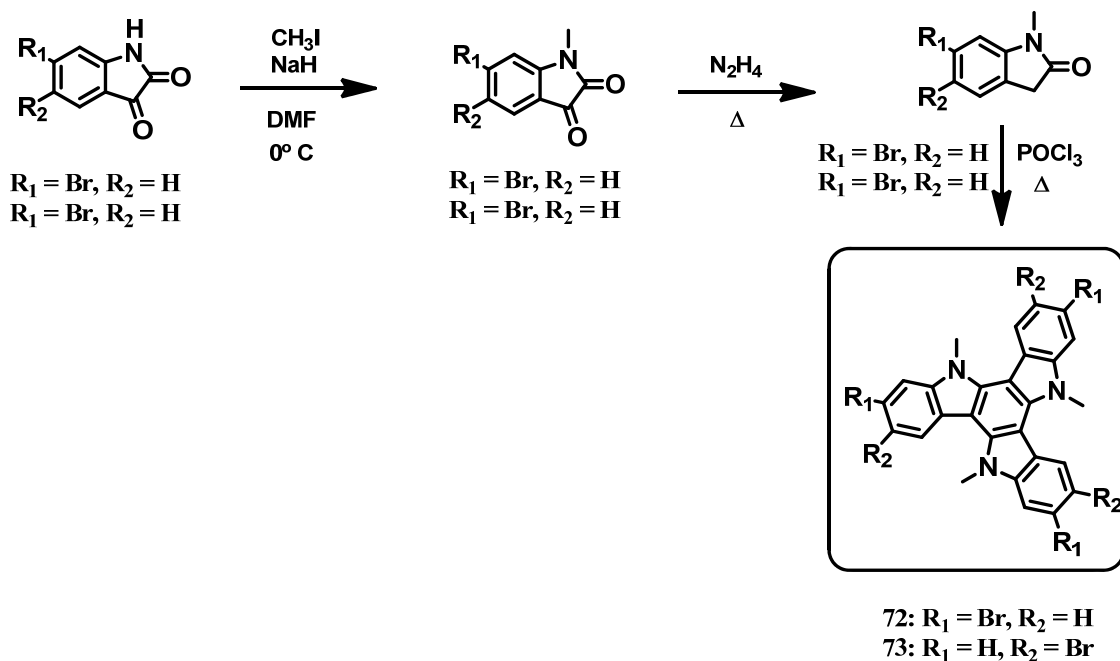


Figura 2.1. Funcionalización hexa y tri periféricas de triindoles con cadenas largas.

La preparación de estos nuevos derivados (compuestos **70** y **71**) se realizó partiendo de los precursores 2,7,12-tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol y 3,8,13-tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5*H*-

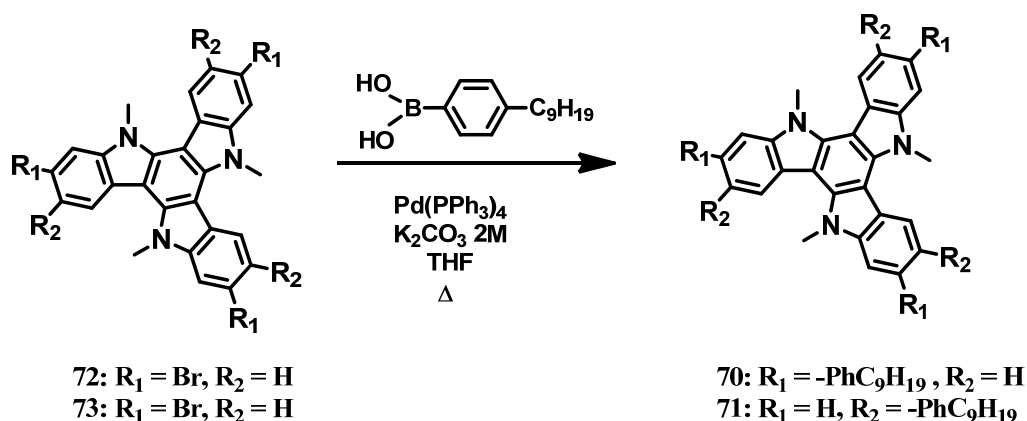
diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol, respectivamente. Estos derivados se obtienen a partir del correspondiente oxoindol bromado (Esquema 2.1), siguiendo procedimientos previamente descritos.¹⁰⁰ En un primer paso se lleva a cabo la reacción de metilación de la correspondiente bromoisatina en medio básico y tratamiento con el agente alquilante. Una vez aislado el producto metilado, se lleva a cabo la reducción del carbonilo mediante hidracina para finalmente producirse una trimerización con POCl₃.



Esquema 2.1. Síntesis de los derivados **72** y **73**.

La obtención de los derivados tribromados de triindol permite la funcionalización de la periferia mediante reacción de acoplamiento cruzado Suzuki catalizada por paladio con ácido 4-fenilnonilborónico, una disolución 2M de K₂CO₃ como base y THF como disolvente (Esquema 2.2).

¹⁰⁰ Lei, J.; Qui, F.; Mao-sen, Y.; Zhi-quiang, L.; Yu-xiang, S.; Hong feng, Chen. *Org. Lett.* **2010**, 22, 5192-5195.



Esquema 2.2. Esquema sintético de los derivados **70** y **71**.

La estructura de estos nuevos derivados fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , además de espectrometría de masas exactas (véase anexos A.1).

2.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

Las propiedades electrónicas de estos nuevos derivados, se estudiaron mediante UV-vis y voltametría cíclica y los resultados se compararon con las propiedades electrónicas del derivado *N*-trimetil triindol (compuesto **69**).

La figura 2.2 muestra los espectros de absorción de los derivados sin sustituir en la periferia y trisustituidos de triindol realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M.

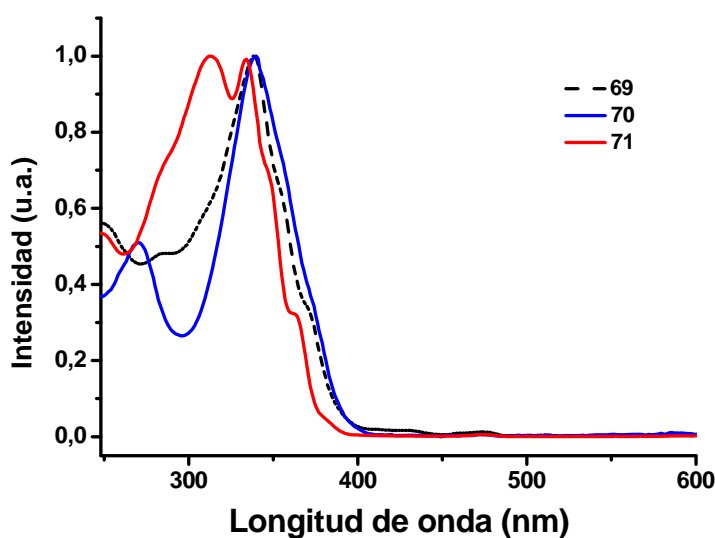


Figura 2.2. Espectro de UV-vis de los derivados *N*-trimetil triindol (línea discontinua negra) y trisustituidos en las posiciones 2,7,12 (azul) y 3,8,13 (rojo) en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

De manera general la funcionalización con cadenas alquílicas unidas a través de conectores fenilo produce un desplazamiento de las bandas de absorción hacia el rojo, desplazamiento más marcado en el derivado sustituido en las posiciones 2,7,12, **70**. Este desplazamiento se traduce en una disminución del borde de absorción óptico para **70** y **71** que en el caso de la plataforma sin sustitución en la periferia (3,36 eV). El derivado sustituido en las posiciones 3,8,13, **71**, además presenta una banda adicional de alta energía.

La influencia de la posición de las cadenas en las propiedades redox de estos derivados son también poco notables. Los potenciales de oxidación se estudiaron mediante voltametría cíclica a temperatura ambiente, usando diclorometano como disolvente, en una celda de tres electrodos empleando como referencia un electrodo saturado de Ag/AgCl, un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un electrodo de platino como contraelectrodo (Figura 2.3). Ambos derivados se oxidan fácil y cuasi reversiblemente mostrando más de un proceso, a potenciales muy similares en los dos casos.

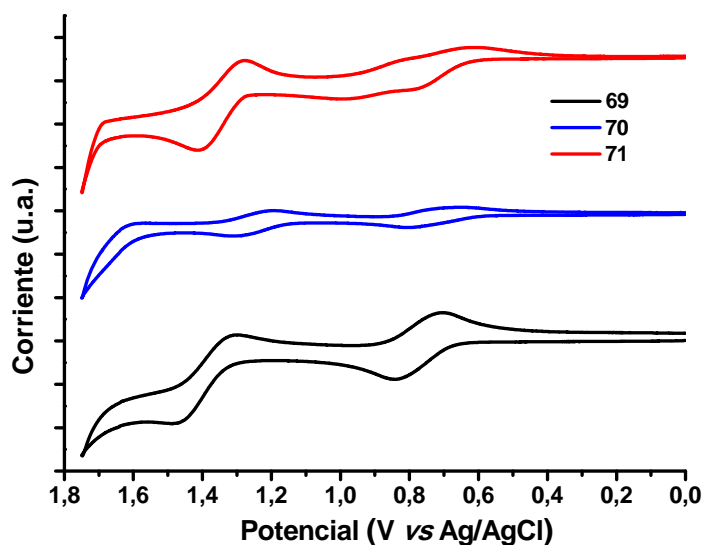


Figura 2.3. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M a una velocidad de 100 mVs^{-1} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ M TBAPF}_6$ medidas versus Ag/AgCl de los derivados *N*-trimetil triindol **69** (negro), **70** (azul) y **71** (rojo).

Teniendo en cuenta el primer proceso de oxidación podemos estimar el valor de energía del nivel HOMO y a partir del *gap* óptico estimamos por diferencia el nivel LUMO (Tabla 2.1). El valor de los niveles de energía HOMO y LUMO de estos derivados son adecuados para el uso como semiconductores de *tipo p* en dispositivos electrónicos orgánicos.

Tabla 2.1. Valores de energía del nivel HOMO (experimental) y del LUMO (teórico) en eV, primer potencial de oxidación en V y borde de absorción óptico estimado (a partir de los espectros de absorbancia) en eV de los derivados estudiados en disolución.

Compuesto	E _{ox}	HOMO	LUMO	$E_g^{onset,opt}$
69	0,71	-5,08	-1,72	3,36
70	0,70	-5,06	-1,99	3,07
71	0,68	-5,04	-1,89	3,15

Como se puede observar, la funcionalización de la periferia con 3 cadenas alquílicas unidas al núcleo central mediante grupos fenilo y la distinta posición de las mismas no aportan grandes diferencias en los niveles de energía frontera de esta plataforma.

2.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ¹H-RMN

La capacidad de autoensamble de estos derivados se evaluó mediante la realización de un estudio cualitativo a concentración variable en CDCl₃ por ¹H-RMN. El estudio de agregación de estos nuevos derivados muestra un comportamiento similar al observado previamente para el derivado hexaarilsustituido visto en el capítulo anterior.

Para los derivados **70** y **71** se observa una variación en el desplazamiento químico de las señales aromáticas de la plataforma de triindol (H_a , H_b y H_c) hacia campo alto al aumentar la concentración en CDCl₃. Sin embargo, no todos los protones se desplazan en la misma medida como puede verse en la figura 2.4, que muestra los espectros de ¹H-RMN a diferentes concentraciones del derivado **70**. El mayor cambio en la zona aromática se produce en los protones del núcleo (H_b y H_c), siendo la señal aromática correspondiente al protón H_c la que sufre un mayor desplazamiento, llegando a “saltar” por encima de la señal del protón H_a , que apenas sufre un ligero desplazamiento a campo alto al aumentar la concentración. Por otro lado, se puede observar también un desplazamiento a campo alto para el *N*-CH₃ que sufre el cambio más pronunciado. Este mismo comportamiento expuesto es análogo al derivado sustituido en las posiciones 3,8,13 (compuesto **71**).

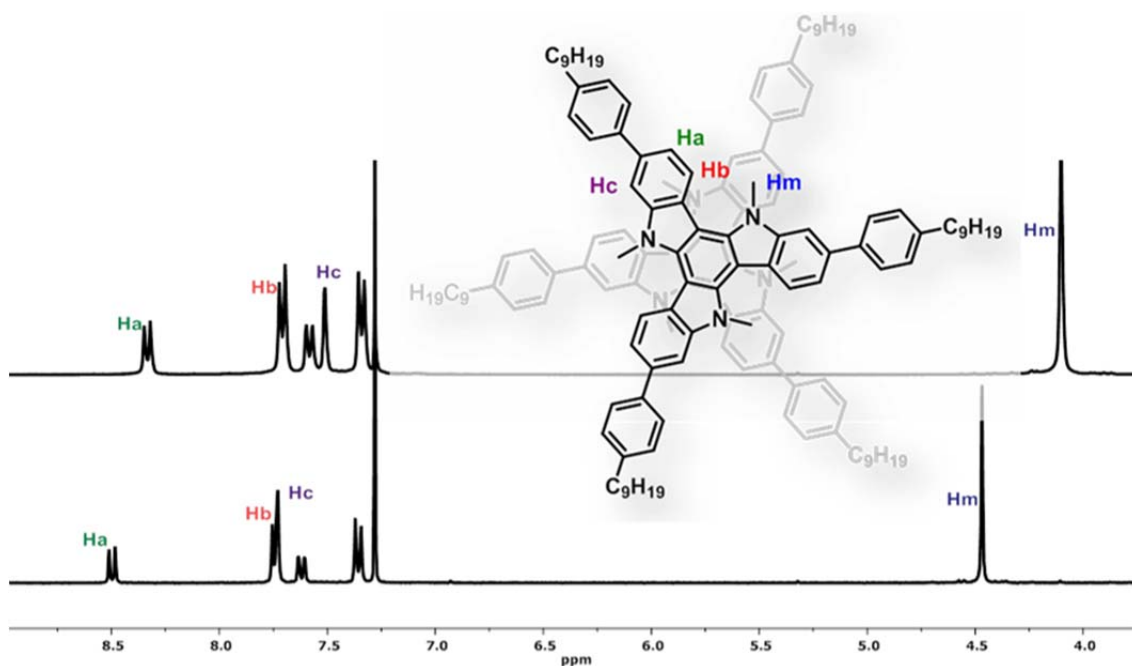


Figura 2.4. Espectros de ^1H -RMN (300 MHz, 298 K) a diferentes concentraciones en CDCl_3 del derivado 70.

La distinta influencia de la concentración observada en los protones aromáticos, nos sugieren una configuración espacial en la que cada molécula está rotada 60° con respecto a la siguiente unidad dentro del agregado. En esta configuración los protones H_b y H_c estarían situados sobre el cono de desapantallamiento del sistema aromático de la molécula vecina, lo que explicaría el significativo desplazamiento al variar la concentración.

2.4. Estudio de sus propiedades mesomórficas

Como se mostró en la introducción y en el capítulo 1 la funcionalización de la plataforma del triindol en la periferia con seis cadenas flexibles da lugar a la aparición de mesofases columnares hexagonales. Teniendo en cuenta estos precedentes se estudiaron las propiedades térmicas de estos nuevos derivados con el fin de determinar si estos compuestos mantienen sus propiedades mesomórficas al reducir el número de cadenas en la periferia de 6 a 3.

El estudio de las propiedades térmicas de los compuestos se realizó mediante microscopía óptica con luz polarizada (MOP) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Estos derivados se presentan como sólidos a temperatura ambiente independientemente de la posición en la que se encuentren unidas las cadenas.

El calentamiento de ambos derivados a 10 °C/min en un microscopio óptico con polarizadores cruzados y provisto con una platina calefactora, permite determinar su temperatura de fusión. Las temperaturas son relativamente bajas (observadas en torno a 140 °C para **70** y a 120 °C para **71**), en comparación a su análogo hexasustituido que no funde hasta su descomposición en torno a 200 °C. No se pudo observar ninguna evidencia de formación de mesofase en ninguno de los derivados estudiados ni al calentar ni al enfriar desde el estado de líquido isotrópico las distintas muestras.

El derivado **70** a medida que baja la temperatura, en torno a 120 °C, empieza rápidamente a dar lugar a una fase cristalina en forma de agujas que se mantiene hasta llegar a temperatura ambiente. Este proceso de cristalización se confirma mediante DSC (Anexos A.4.2), que muestra en el primer ciclo de enfriamiento un pico exotérmico a 114 °C con una entalpía de 8,46 kJ/mol. Mientras que, el derivado **71**, a medida que baja la temperatura va perdiendo fluidez hasta solidificar sin llegar a observarse birrefringencia en ningún momento comportándose como un sólido amorfo, tal como se pudo comprobar por difracción de rayos X.

El estudio mediante DRX de **70** a temperatura ambiente muestra un difractograma compatible con una mesofase columnar hexagonal, sin embargo la falta de fluidez nos hace asignar esta fase como una fase cristalina poco ordenada. El patrón de difracción, está caracterizado por un pico intenso ($2\theta = 3,00^\circ$) a ángulos bajos y otros menos intensos ($2\theta = 6,00^\circ$, $8,24^\circ$), propios de una organización columnar. En la región de altos ángulos se observa un pico a $2\theta = 21,9^\circ$ ($d = 4,05 \text{ \AA}$), distancia típica de apilamiento $\pi \cdots \pi$. La muestra, depositada sobre un sustrato, se lleva a temperatura de fusión y se deja enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, obteniéndose un difractograma con mayor número de picos y más agudos indicativos de una fase claramente cristalina.

La figura 2.5 muestra los patrones de difracción de rayos x del derivado **70** (a) temperatura ambiente y (b) tras el tratamiento térmico descrito.

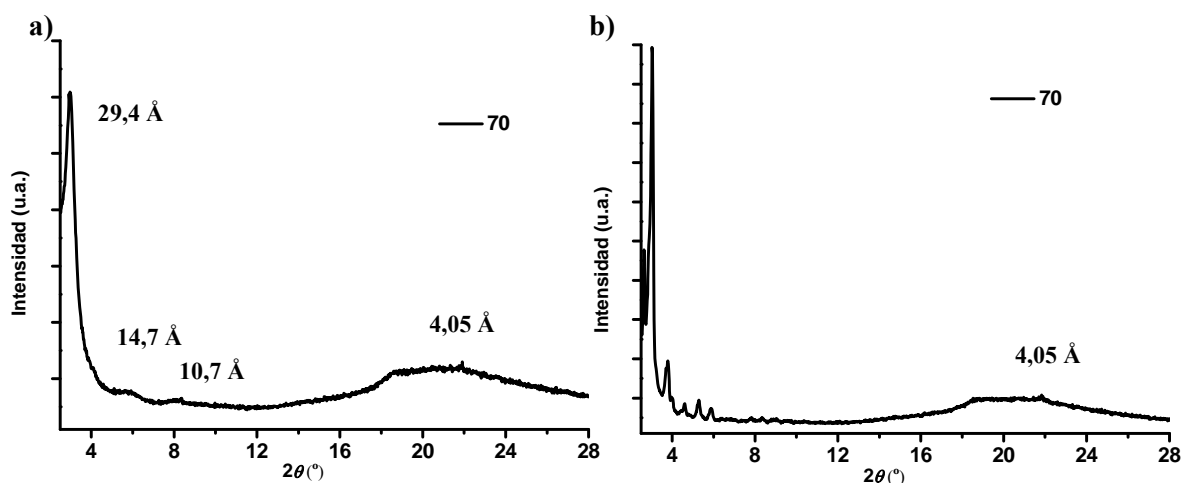


Figura 2.5. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **70** a) muestra a temperatura ambiente y b) muestra a temperatura de fusión durante 1 h y enfriada hasta temperatura ambiente.

2.5. Incorporación de grupos polares en la periferia de la plataforma

Trabajos previos a esta tesis han demostrado que la incorporación de grupos de diferente naturaleza electrónica (dadores y aceptores de electrones) en la plataforma de triindol⁵⁰ permite la posibilidad de influir en la organización supramolecular que adoptan las mismas, así como en sus propiedades semiconductoras. Por otra parte en la bibliografía se ha descrito comportamiento mesomórfico en truxenos funcionalizados únicamente con 3 cadenas alcoxi.¹⁰¹

Teniendo en cuenta estos precedentes, hemos estudiado la posibilidad de inducir mesomorfismo en esta plataforma mediante la introducción de 3 cadenas periféricas en las posiciones 3,8,13 a través de grupos dadores y aceptores de electrones, en particular grupos alcoxi y acilo (Figura 2.6).

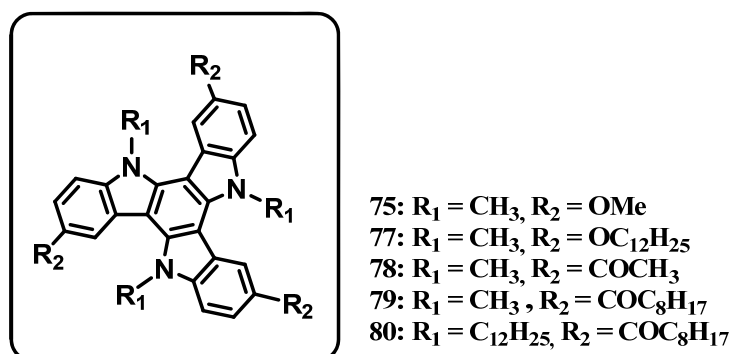
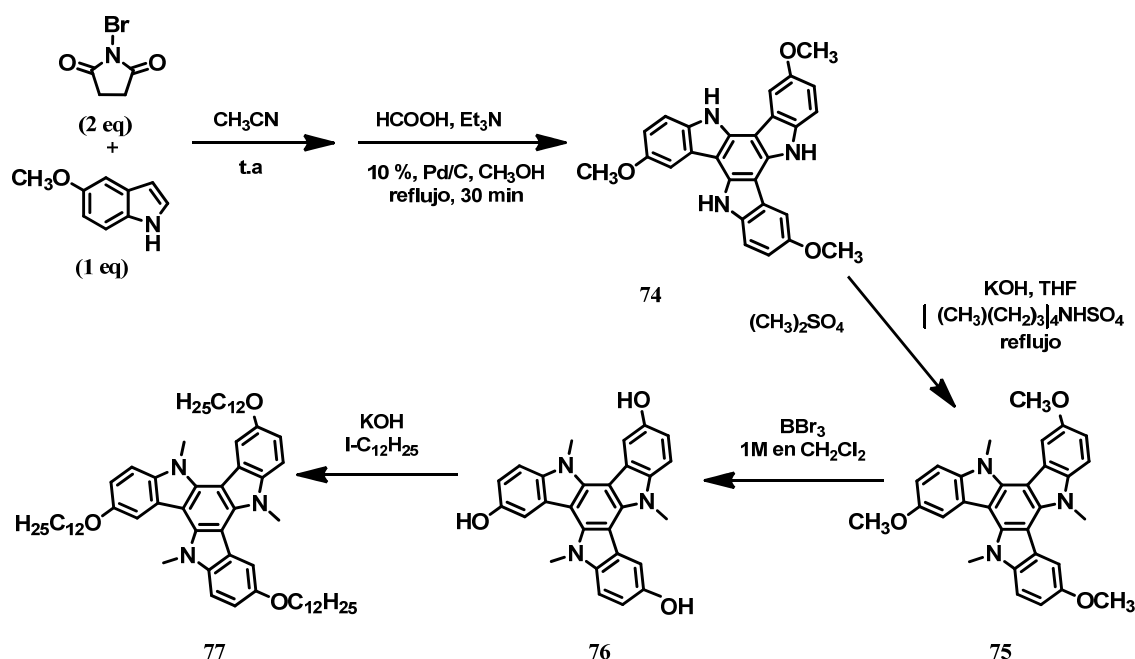


Figura 2.6. Estructura esquemática de los derivados sintetizados.

¹⁰¹ Monobe, H.; Chen, C.; Zhao, K.Q.; Hu, P.; Miyake, Y.; Fujii, A.; Ozaki, M.; Shimizu, Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **2011**, 545, 149/[1373].

El esquema 2.3 representa la ruta sintética seguida para obtener los derivados **75** y **77**.

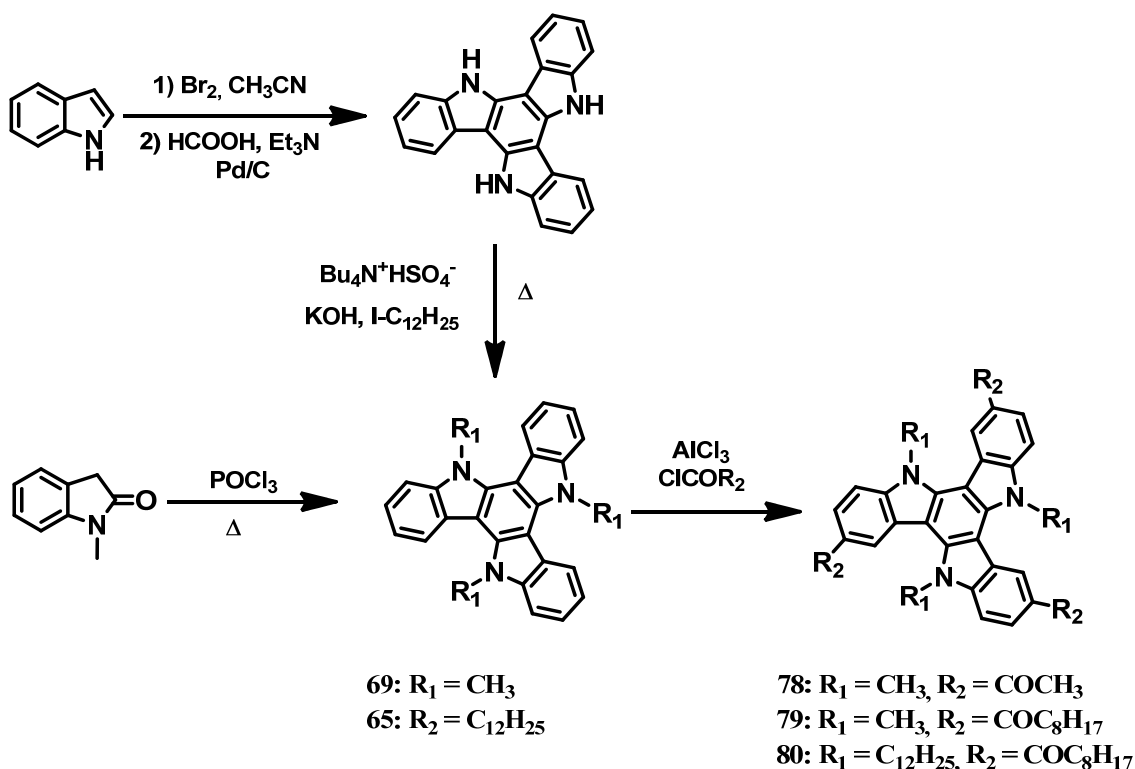


Esquema 2.3. Síntesis de los derivados **75** y **77** en el que se incluyen los distintos intermedios sintéticos necesarios para su obtención.

La obtención del derivado **75** se realizó por ciclotrimerización del 5-metoxi-1*H*-indol, mediante tratamiento con NBS siguiendo un procedimiento recientemente descrito en la bibliografía. En este proceso se produce asimismo parcial bromación de la plataforma obteniéndose una mezcla de derivados bromados e insolubles, que se separan del medio de reacción por simple filtración del sólido resultante y lavado con CH_3CN . A continuación, se produce la eliminación de los bromos mediante hidrogenación reductora facilitada por formiato amónico, usando y catalizada por Pd/C dando lugar al intermedio **74** que se utiliza directamente en el siguiente paso de reacción sin más purificación. Posterior alquilación en medio básico utilizando tetra-*n*-butilamonio hidrogenosulfato como catalizador de transferencia de fase y tratamiento con el agente alquilante correspondiente $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, da lugar al derivado **75** que se purifica mediante precipitación usando $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ como disolventes. La desprotección de **75** con BBr_3 da lugar a la formación del alcohol correspondiente **76** que mediante reacción de esterificación de Williamson permite obtener el derivado **77**, funcionalizado con cadenas alcoxi más largas.

Los derivados con grupos aceptores de electrones (compuestos **78-80**) se obtienen por reacción de Friedel Crafts entre *N*-trimetil triindol (compuesto **69**) y el correspondiente cloruro de acilo en presencia de un ácido de Lewis (AlCl_3). La acilación ocurre selectivamente en las posiciones 3,8,13. Mediante el mismo método pero partiendo del triindol **67**, se obtiene el derivado **80**, funcionalizado con tres cadenas largas adicionales unidas a los nitrógenos.

El esquema 2.4. representa la ruta sintética seguida para obtener los derivados **78-80**.



Esquema 2.4. Síntesis de los derivados **78-80** en el que se incluyen los distintos intermedios sintéticos necesarios para su obtención.

Todos los compuestos sintetizados se han caracterizado estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y mediante espectrometría de masas (véase anexos A.1).

2.6. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

La influencia de los distintos grupos periféricos, en las propiedades electrónicas de esta familia de derivados ha sido estudiada mediante UV-vis y voltametría cíclica.

La figura 2.7 compara los espectros de absorción de los derivados con grupos dadores de electrones (a) y con grupos aceptores de electrones (b) realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M. En ambas figuras se ha incluido el espectro de absorción de *N*-metil triindol (compuesto **69**) a efectos comparativos. En la tabla 2.2 se recoge la longitud de onda de la absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$), el coeficiente de extinción molar (ϵ) para los distintos derivados y el borde de absorción óptico medido en el onset ($E_g^{\text{onset,opt}}$).

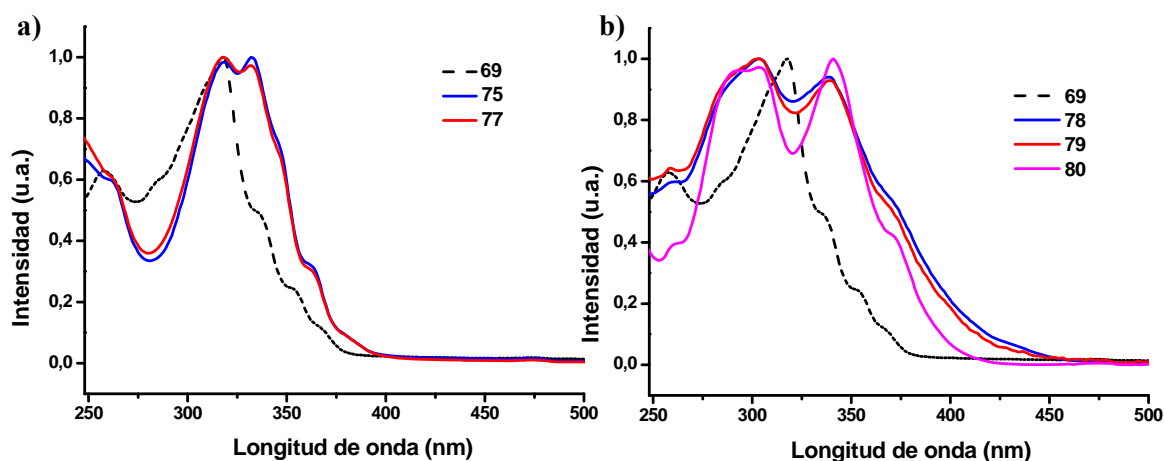


Figura 2.7. Espectros experimentales de UV-vis de los derivados trisustituidos a) **75** (azul), **77** (rojo) y b) **78** (azul), **79** (rojo) y **80** (magenta), se incluye el espectro de **69** (línea discontinua negra) como referencia, en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

De manera general la funcionalización en la periferia en las posiciones 3,8,13 con grupos de diferente naturaleza electrónica da lugar a espectros caracterizados por dos bandas de absorción de alta energía, produciéndose un desplazamiento batocrómico del mismo. Este desplazamiento es mayor para los derivados sustituidos con grupos aceptores de electrones (Figura 2.7b). Este desplazamiento se traduce en un gap HOMO-LUMO inferior para los derivados trisustituidos (Tabla 2.2) en comparación con la molécula de triindol sin sustitución en la periferia. Por otro lado, la variación de la longitud de la cadena periférica no produce ningún efecto en las propiedades ópticas de los derivados estudiados, independientemente de que la naturaleza electrónica del conector sea dadora (compuestos **75** y **77**) o aceptora de electrones (compuestos **78** y **79**). Como se puede observar en la figura 2.7, la comparación de los espectros de absorción de los derivados **75** y **77** y los derivados **78** y **79** muestra espectros idénticos y superponibles. En contraste el aumentar la cadena alquílica unida a los nitrógenos del triindol para los derivados con grupos aceptores de electrones (compuestos **79** y **80**), produce un notable desplazamiento del *bandgap* a valores más energéticos.

Tabla 2.2. Valores de λ (nm) en el máximo de absorción, coeficiente de extinción molar (ϵ) y valores del borde de absorción óptico calculado en el onset (eV) de los distintos derivados en disolución.

Compuesto	R ₁	R ₂	$\lambda_{(\text{máx})}$, (log ϵ)	$E_g^{\text{onset,opt}}$
69	CH ₃	H	319	3,36
75	CH ₃	OCH ₃	319 (4,57), 333 (4,58)	3,09
77	CH ₃	OC ₁₂ H ₂₅	318 (4,92), 333 (4,91)	3,09
78	CH ₃	COCH ₃	303 (4,52), 338 (4,48)	2,75
79	CH ₃	COC ₈ H ₁₇	303 (4,51), 338 (4,47)	2,74
80	C ₁₂ H ₂₅	COC ₈ H ₁₇	303 (4,60), 338 (4,62)	2,92

La influencia de los grupos periféricos en las propiedades electrónicas de los diferentes derivados también se refleja claramente en los experimentos de voltametría cíclica (Figura 2.8). Estos experimentos se llevan a cabo en las mismas condiciones ya descritas.

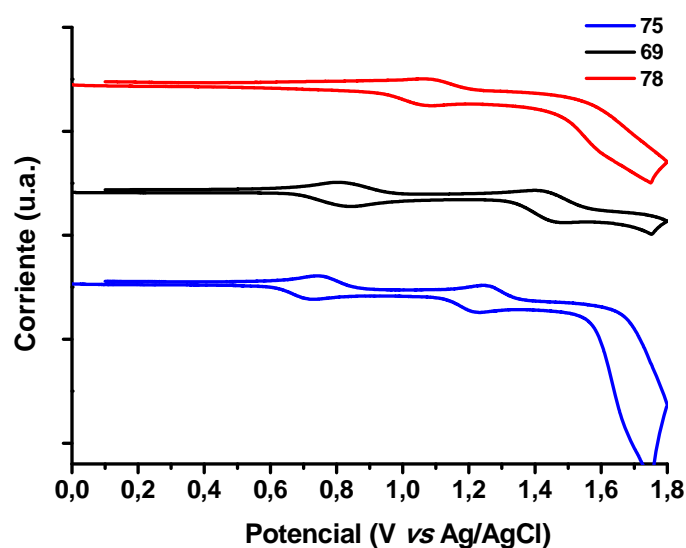


Figura 2.8. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M a una velocidad de 100 mVs^{-1} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ M TBAPF}_6$ medidas versus Ag/AgCl de los derivados **75** (azul), **69** (negro) y **78** (rojo).

Todos los compuestos se pueden oxidar fácil y reversiblemente. El carácter oxidante de estas moléculas varía en función de la naturaleza de los sustituyentes periféricos. Como se puede observar en la figura 2.8, la unión de las cadenas alquílicas a través de grupos dadores de electrones resulta en un aumento de la densidad electrónica en el sistema π y, en consecuencia, en un cambio de los potenciales de oxidación a valores más bajos que en los derivados sin sustitución periférica. En contraste, la unión a través de grupos aceptores de electrones produce un desplazamiento de los potenciales

de oxidación a valores más positivos como consecuencia de la disminución de la densidad electrónica del sistema π (Tabla 2.3).

Tabla 2.3. Valores de energía del nivel HOMO (experimental) y del LUMO (teórico) en eV, primer potencial de oxidación en V y borde de absorción óptico estimado (a partir de los espectros de absorbancia) en eV de los derivados estudiados en disolución.

Compuesto	R ₁	R ₂	E _{ox}	HOMO	LUMO	$E_g^{onset,opt}$
69	CH ₃	H	0,71	-5,08	-1,72	3,36
75	CH ₃	OCH ₃	0,69	-5,04	-1,95	3,09
77	CH ₃	OC ₁₂ H ₂₅	0,68	-5,03	-1,94	3,09
78	CH ₃	COCH ₃	1,04	-5,39	-2,73	2,66
79	CH ₃	COC ₈ H ₁₇	1,03	-5,39	-2,60	2,79
80	C ₁₂ H ₂₅	COC ₈ H ₁₇	1,01	-5,34	-2,30	3,04

La figura 2.9, demuestra la posibilidad de ajustar los niveles de energía de estos derivados mediante funcionalización de la periferia con grupos con diferente naturaleza electrónica. Como se puede observar, la trisustitución con grupos aceptores de electrones (compuestos **78-80**) permite modificar significativamente el nivel de energía del orbital LUMO sin apenas afectar al valor favorable del orbital HOMO, mientras que los derivados trisustituídos con grupos dadores de electrones (compuestos **75** y **77**) apenas sufren variaciones en sus niveles de energía frontera. En todo caso, todos ellos presentan valores de energía del HOMO próximos a la función de trabajo del Au ($\phi_{Au} = 5,1$ eV), lo que les convierte en posibles candidatos para el estudio de sus propiedades semiconductoras mediante su incorporación a dispositivos.

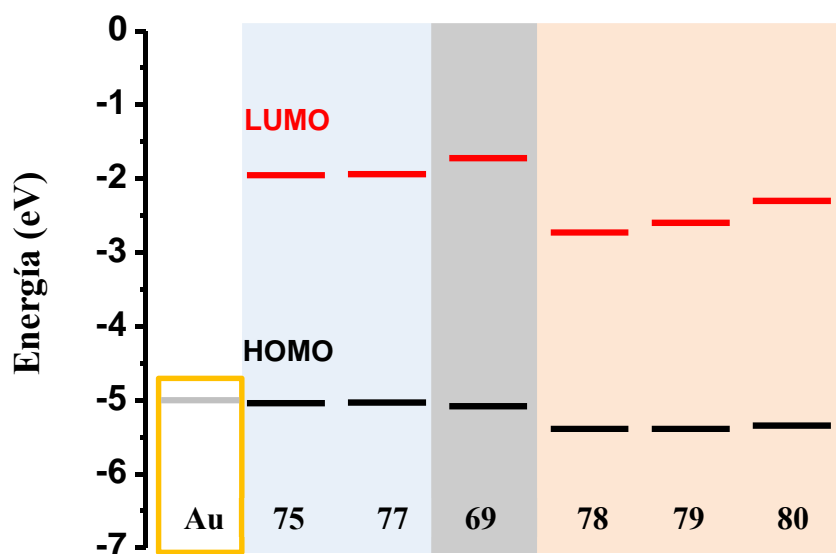


Figura 2.9. Resumen de los niveles de energía de los orbitales HOMO-LUMO de los derivados estudiados y función de trabajo del Au.

Se han llevado a cabo cálculos teóricos, DFT dependientes del tiempo (TD-DFT), en colaboración con la Dra. Carmen Ruiz-Delgado de la Universidad de Málaga. Los cálculos teóricos muestran la misma tendencia que los resultados experimentales, que predicen: (1) una ligera desestabilización del HOMO tras la inserción de grupos OCH_3 mientras que la energía del orbital LUMO está poco afectada y, (2) un orbital LUMO fuertemente estabilizado y una moderada estabilización del orbital HOMO tras la inserción de grupos $\text{COC}_8\text{H}_{17}$ (Figura 2.10).

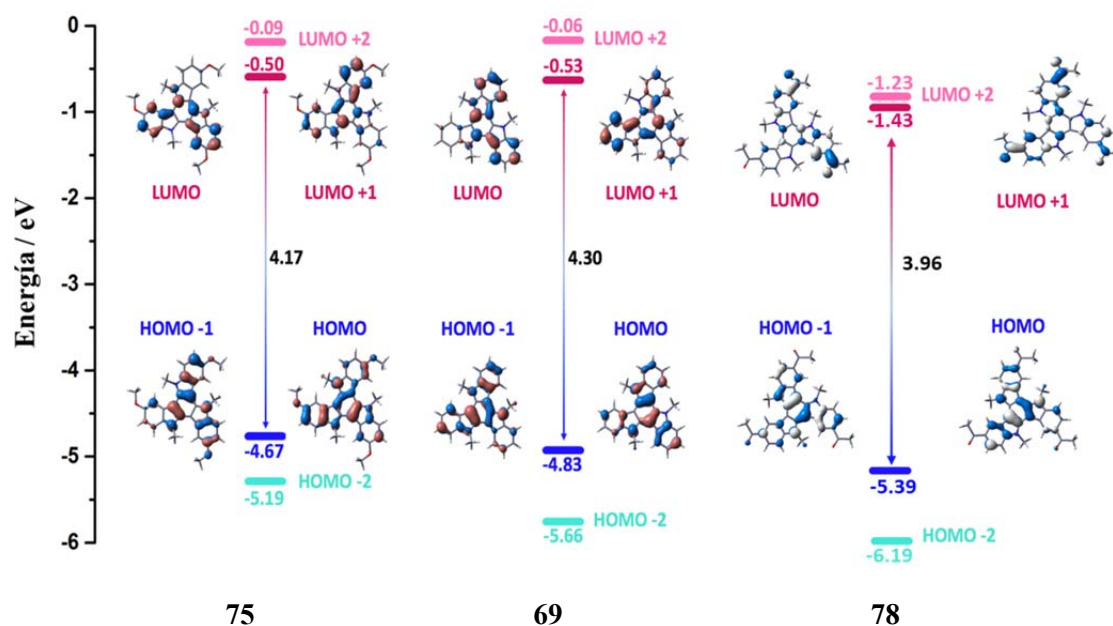


Figura 2.10. Energías de los orbitales moleculares calculados por DFT (B3LYP / 6-31G**) y GAP HOMO-LUMO en eV para los derivados **75** y **78** y, para **69**. También se muestran las topologías de los orbitales moleculares frontera.

2.7. Estructura cristalina

Con el fin de determinar la naturaleza de las fuerzas que dirigen la organización de estas moléculas basadas en *N*-metil triindol se han intentado obtener monocristales de los diferentes derivados con el fin de determinar su estructura cristalina.

De entre los distintos derivados sintetizados únicamente se obtuvieron monocristales del tamaño adecuado para su análisis del derivado **75**. Este se obtuvo por evaporación lenta de disoluciones de CH_2Cl_2 obteniéndose cristales en forma de agujas e incoloras, cristalizando en el grupo espacial *P*63/*m*.

La figura 2.11 representa el empaquetamiento cristalino de **75** visto a lo largo del eje cristalográfico *c*.

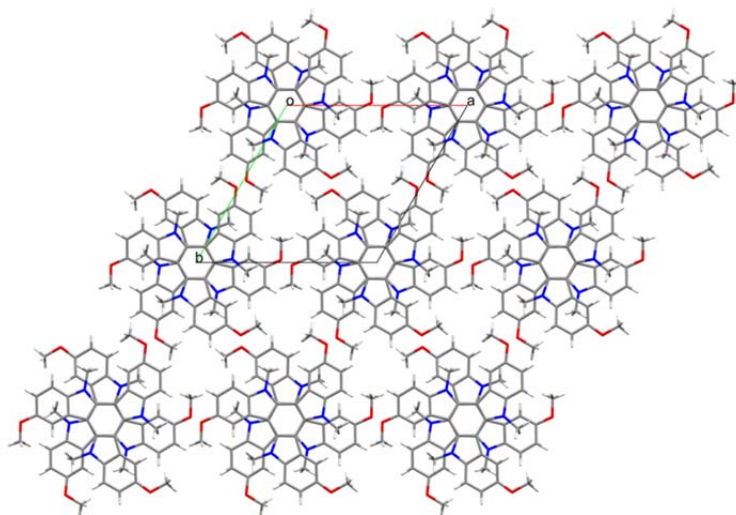


Figura 2.11. Vista a lo largo de *c* del empaquetamiento cristalino de **75**. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro)

Como se puede observar las moléculas se empaquetan en el cristal formando columnas que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *c*, favoreciendo así el crecimiento macroscópico unidimensional, donde una unidad con respecto a la vecina se encuentra girada 60 ° y se disponen de forma alternada a lo largo de la misma dando lugar a distancias intermoleculares ($\pi \cdots \pi$) de 3,48 Å entre unidades adyacentes (Figura 2.12a). Estas distancias son ligeramente inferiores a las observadas para su análogo *N*-metil sin sustitución en la periferia (3,53 y 3,68 Å). Por otro lado, y tal como se observó en el cristal de *N*-trimetil triindol, cada grupo metilo está involucrado en interacciones de tipo C-H $\cdots\pi$ con los anillos aromáticos de 6 miembros de sus moléculas vecinas en la columna, mostrando distancias entre el hidrógeno del metilo y el centroide del anillo aromático de 2,895 y 2,613 Å (Figura 2.12b).

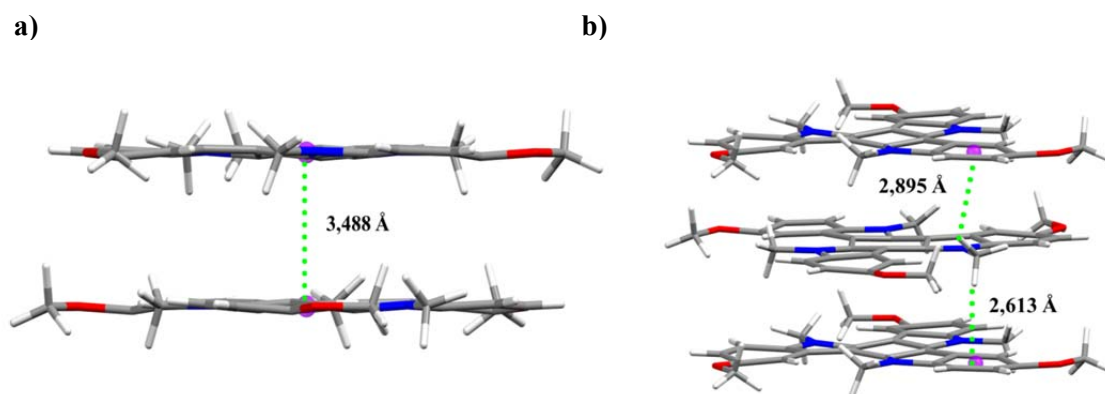


Figura 2.12. Vista en *a* del empaquetamiento cristalino de **75** a lo largo de la dirección cristalográfica *c* mostrando distancias intermoleculares a) $\pi \cdots \pi$ entre los anillos aromáticos centrales de dos moléculas adyacentes y b) $C-H \cdots \pi$ entre grupo metilo y los anillos aromáticos de 6 miembros situados por encima y debajo de este. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Centroides del anillo: violeta)

Nuevamente, el análisis de estos contactos cortos en el cristal sugiere que múltiples interacciones $C-H \cdots \pi$ son las responsables del empaquetamiento y estabilización de la estructura gracias a su carácter cooperativo, como se vio para el *N*-metil triindol.

Si bien no se han podido obtener cristales del derivado **78**, funcionalizado con tres grupos acetilo, un estudio de difracción de rayos X de polvo, sugiere de nuevo en este caso una organización columnar. A altos ángulos se observa un pico intenso a $2\theta = 25,8^\circ$ ($d = 3,43 \text{ \AA}$) distancia típica de stacking y asignable a una periodicidad intracolumnar.

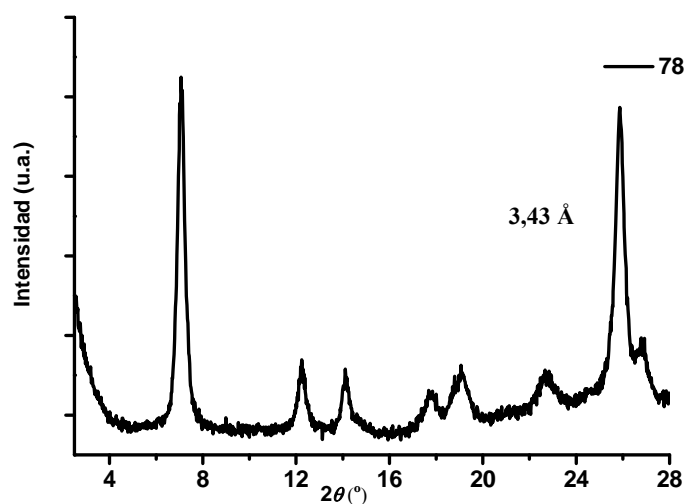


Figura 2.13. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **78**.

2.8. Estudio de sus propiedades mesomórficas

Se ha realizado un estudio de las propiedades térmicas de los derivados funcionalizados con cadenas alquílicas largas (compuestos **77**, **79** y **80**) con el fin de explorar sus posibles propiedades mesomórficas. Este estudio se ha llevado a cabo mediante análisis térmico diferencial (DSC), microscopía óptica con luz polarizada (MOP) y difracción de rayos X (DRX).

Inicialmente, los distintos materiales sintetizados se han sometido a procesos de calentamiento (10 °C/min) y observación en un microscopio óptico equipado con polarizadores cruzados y una cámara termostatzada.

El derivado alcoxissustituido **77** se presenta como sólido cristalino a temperatura ambiente si bien funde a una temperatura muy baja (50 °C). Tras enfriar a temperatura ambiente se observa una textura poco definida y el compuesto mantiene cierta fluidez.

A temperatura ambiente el patrón de rayos X de **77** muestra un alto número de picos agudos y definidos indicativo de cristalinidad si bien a $2\theta = 21,6^\circ$ ($d = 4,1 \text{ \AA}$) en el difractograma se observa un halo difuso típico, que sugiere un alto grado de desorden en las cadenas de este compuesto. La muestra, depositada sobre un sustrato, se lleva hasta temperatura de fusión y se deja a dicha temperatura durante 1 hora, transcurrido el tiempo se deja enfriar a temperatura ambiente, dando lugar a un patrón de rayos X caracterizado por un pico intenso a $2\theta = 3,36^\circ$ ($d = 26,3 \text{ \AA}$) y un halo difuso a $2\theta = 21,3^\circ$ ($d = 4,16 \text{ \AA}$) que a pesar de que el estudio por MOP no revela texturas típicas de mesofases, sugiere una organización columnar hexagonal con un parámetro de red $a = 30,3 \text{ \AA}$. No se observa periodicidad en la columna.

La figura 2.14 muestra los patrones de difracción de rayos X del derivado **77** (a) temperatura ambiente y (b) tras el tratamiento térmico descrito.

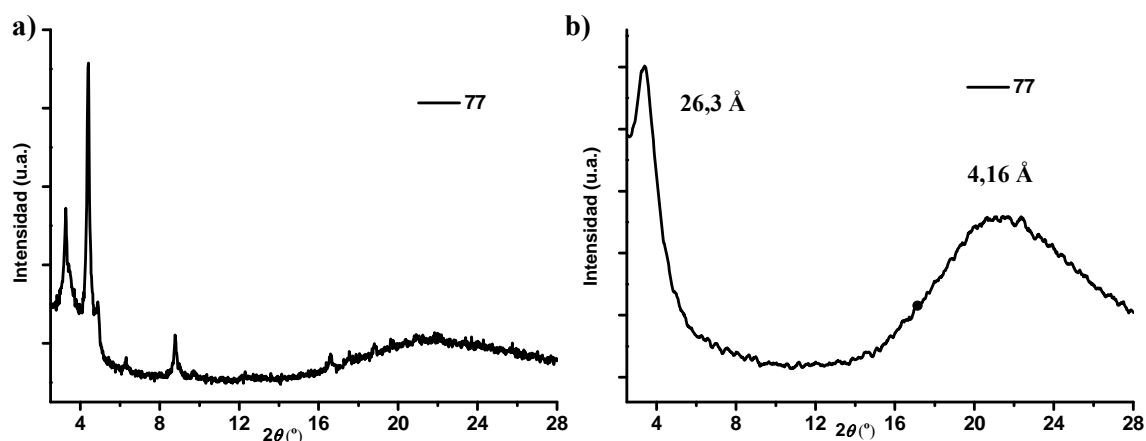


Figura 2.14. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **77** a) muestra a temperatura ambiente y b) muestra a temperatura de fusión durante 1h y enfriada hasta temperatura ambiente.

Los derivados **79** y **80** se obtienen como sólidos cristalinos y funden a temperaturas iguales a 170 y 110 °C, respectivamente. Al calentar, el derivado **79** muestra una fase altamente fluida y birrefringente entre 150 y 170 °C (Figura 2.15a) indicativa de mesomorfismo. Este comportamiento también se observa en el derivado **80** al enfriar a una temperatura de 108 °C (Figura 2.15b). Ambos derivados solidifican al llegar a temperatura ambiente.

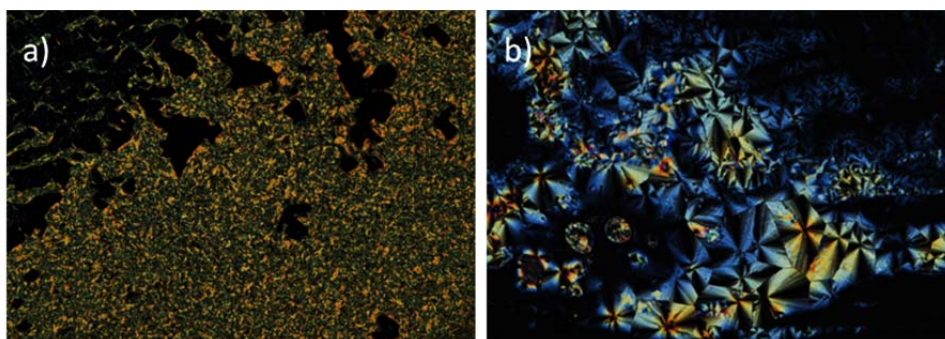


Figura 2.15. Textura observa por MOP del derivado a) **79** a 150 °C y b) **80** a 108 °C.

En el calentamiento (10 °C/min), el DSC para los derivados **79** y **80** son muy complejos mostrando tanto picos endotérmicos (asociado a transiciones cristal-mesofase para **79** y a transformaciones polimórficas para **80**) y exotérmicos (asociado a procesos de cristalización en frío), coexistiendo estos dos estados de la materia para **79** en un determinado rango de temperaturas. En el primer ciclo de enfriamiento (10 °C/min) se observa únicamente un pico exotérmico en torno a 100 °C ($\Delta H = 15,4$ kJ/mol) asociado a transiciones líquido isotrópico-cristal para el derivado **79**, mientras que el derivado **80** muestra dos transiciones a 102 °C ($\Delta H = 3,37$ kJ/mol) y a 45 °C ($\Delta H = 42,7$ kJ/mol)

asociadas a transiciones líquido isotrópico-mesofase y mesofase-cristal como se pudo confirmar por MOP.

Con el fin de identificar el tipo de mesofase se registraron los difractogramas de rayos X de polvo tanto a temperatura ambiente como tras el tratamiento térmico adecuado. Para ello las muestras depositadas sobre un sustrato se llevaron a la temperatura de fusión y se dejaron enfriar a la temperatura de mesofase, manteniéndose en esta temperatura durante 1 hora, tras lo cual se llevaron rápidamente a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ con el fin de congelar las mesofases.

El derivado **79** a temperatura ambiente muestra un patrón de rayos X compatible con una organización columnar hexagonal, sin embargo la falta de fluidez de la muestra induce a un comportamiento sólido cristalino. Este, está caracterizado por un pico intenso ($2\theta = 3,83\text{ }^{\circ}$) a ángulos bajos y otros tres menos intensos ($2\theta = 5,37\text{ }^{\circ}$, $6,64\text{ }^{\circ}$, $10,1\text{ }^{\circ}$), que corresponden a espaciados recíprocos $1:\sqrt{3}:2:\sqrt{7}$. Estos pueden ser asignados a las reflexiones (100), (110), (200) y (210) de una red bidimensional hexagonal con parámetro de red $a = 26,8\text{ }\text{\AA}$ (Figura 2.16a). Tras el tratamiento térmico, se obtiene un difractograma en el cual la posición de los picos apenas varía si bien los picos están más definidos (Figura 2.16b). A altos ángulos se observa una zona difusa, típicas de las cadenas alquílicas, sin observarse ningún pico asociado a la distancia de stacking, lo que sugiere una organización columnar con el eje de las columnas paralelas a la superficie.

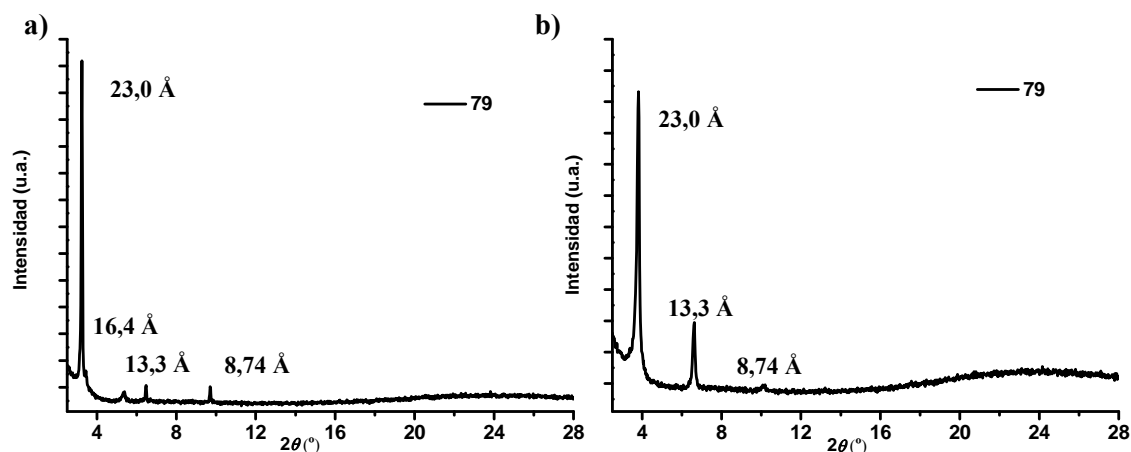


Figura 2.16. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **79** a) muestra a temperatura ambiente y b) muestra a temperatura de mesofase durante 1h y congelada a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El derivado **80** (Figura 2.17a) a temperatura ambiente presenta un difractograma típico de un sólido cristalino con una serie de picos agudos y definidos, que junto con la falta de fluidez de la muestra es indicativo de cristalinidad. Tras el tratamiento térmico, se obtiene un difractograma en el cual se observa en la región de bajos ángulos un pico muy intenso a $2\theta = 4,20^\circ$ ($d = 21 \text{ \AA}$) y una zona difusa en la región de ángulos altos típicas de las cadenas alquílicas. Este máximo puede indexarse como la reflexión (100), característica de una red columnar hexagonal y con un parámetro de red $a = 24,3 \text{ \AA}$.

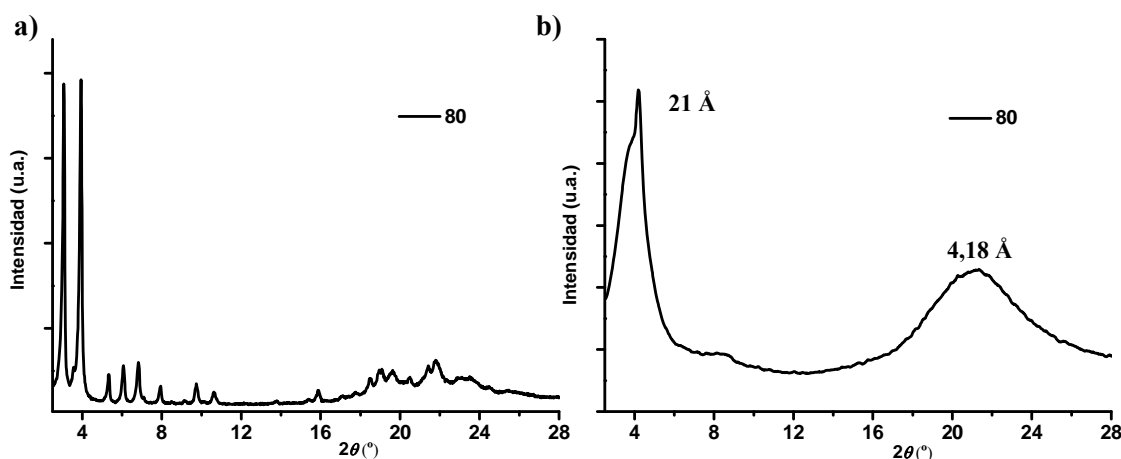


Figura 2.17. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **80** a) muestra a temperatura ambiente y b) muestra a temperatura de mesofase durante 1h y congelada a -18°C .

Curiosamente, el parámetro de red a deducido de los patrones de rayos X para una organización columnar hexagonal es mayor para el compuesto **79** ($26,8 \text{ \AA}$) que para **80** ($24,3 \text{ \AA}$). El derivado **80** se encuentra sustituido por cadenas de 12 átomos de carbono, lo que probablemente da lugar a la formación de núcleos más voluminosos dando como resultado una mayor distancia de apilamiento promedio y un mayor desorden de las cadenas hidrocarbonadas periféricas al no poder acomodarse dentro del plano de la molécula y reduciendo consecuentemente el diámetro de la columna. Por el contrario, la sustitución en los nitrógenos con cadenas cortas (compuesto **79**) hace posible que estas si se puedan acomodar dentro del plano de la molécula aumentando consecuentemente el diámetro de la columna. La ausencia de cualquier máximo de difracción relacionado con la periodicidad de apilamiento indica que las moléculas no se apilan a una distancia constante.

2.9. Cálculos teóricos

Con el fin de analizar las propiedades de transporte de estos derivados se han llevado a cabo cálculos teóricos en colaboración con la Dra. Carmen Ruiz-Delgado. Este estudio se ha realizado con el derivado **75** y **78** y se ha comparado con su análogo *N*-trimetil triindol sin sustitución en la periferia. En particular se calcularon la integral de transferencia para huecos (t_h), que permite estimar la eficacia del acoplamiento electrónico entre moléculas vecinas, y la energía intramolecular de reorganización asociada con la transferencia de huecos (λ_h), que refleja los cambios geométricos para acomodar una carga positiva. A partir de estos parámetros se pueden realizar estimaciones aproximadas de la movilidad de huecos usando una aproximación semiclásica (teoría de Marcus). En general, cuanto mayor sea la integral de transferencia (t) y menor la energía de reorganización (λ) mayor será la movilidad para dicho portador de carga.

De estos cálculos se deduce que la funcionalización en la periferia aumenta la energía de reorganización en estas moléculas: el valor de λ_h para **75** (257 meV) y **78** (272 meV) son algo superiores al calculado para el *N*-metil triindol (231 meV). Por otra parte, los valores de t_h estimados para dos moléculas separadas a 3,51 Å son 66,2 meV para **75** y 92,8 meV para **78**, frente a 93,4 meV para dos moléculas de *N*-metil triindol separadas a la misma distancia. Este resultado muestra que la sustitución con grupos metoxifenilo, es desfavorable para el acoplamiento electrónico, mientras que los grupos aceptores no influye en esta, en todo caso hay que tener en cuenta que el valor de t varía exponencialmente con la distancia intermolecular y de los datos experimentales se concluye distancias intracolumnares más cortas para los derivados sustituidos. Por tanto es de esperar que ambos compuestos sean buenos candidatos para el transporte de cargas.

En vista de estos resultados en la actualidad se están realizando medidas de μ mediante la implementación de estos materiales en dispositivos tipo FET.

2.10. Conclusiones

La incorporación de tres cadenas largas en la periferia de la plataforma *N*-trimetil triindol unidas a través de conectores tipo fenilo no da lugar a la formación de cristales líquidos, sino a compuestos de naturaleza cristalina para el derivado sustituido

en las posiciones 2,7,12 y sólidos amorfos para su isómero sustituido en las posiciones 3,8,13.

Por otro lado, la funcionalización en las posiciones 3,8,13 con grupos alcoxi da lugar a la cristalización en organizaciones columnares hexagonales. La resolución de la estructura del derivado trimetoxi sustituido pone de manifiesto que las interacciones $C-H \cdots \pi$ dirigen la autoorganización del sistema y estas están favorecidas al aumentar la riqueza electrónica de la plataforma aceptora de H. La incorporación de grupos acilo, da lugar también a organizaciones cristalinas columnares hexagonales en el derivado funcionalizado con tres grupos acetilo. Sin embargo, los derivados funcionalizados con cadenas acilo más largas y los funcionalizados adicionalmente con tres cadenas largas unidas a los nitrógenos inducen la formación de mesofases columnares hexagonales en un amplio rango de temperaturas.

Capítulo 3. Diazatruxenona

3.1. Síntesis y caracterización de nuevos derivados a partir de diazatruxenona

En la búsqueda de materiales orgánicos para aplicaciones electrónicas existe un gran interés en los compuestos que exhiben un comportamiento semiconductor ambipolar. Los sistemas formados por moléculas con estructura dador-aceptor (sistemas D-A) se presentan como prometedores candidatos en el desarrollo de sistemas capaces de transportar tanto cargas positivas como negativas. Con este objetivo, se han sintetizado muchos semiconductores basados en polímeros y pequeñas moléculas mediante la unión supramolecular o covalente tipo σ o π entre dos moléculas vecinas, una de ellas con carácter dador y otra aceptor de electrones.^{102,103,104} Recientemente se ha propuesto que la comunicación electrónica entre unidades dadoras yceptoras en el sistema D-A puede aumentar considerablemente si se introducen en el mismo sistema π -conjugado.^{105,106,107,108,109}

Con este objetivo, en este capítulo se ha planteado el desarrollo de una nueva plataforma discótica π -conjugada, 10-dihidro-15*H*-indeno[1,2-*a*]indol [3,2 -*c*]carbazol-15-ona (diazatruxenona), que posee elementos estructurales del triindol y la truxenona. Este diseño estructural desimetriza la molécula y le confiere un interesante comportamiento redox anfótero.

En este capítulo, se ha llevado a cabo un estudio de sus propiedades (opto)electrónicas, con el fin de explorar el potencial de esta nueva plataforma en el área de la electrónica orgánica. Además se ha realizado un estudio, encaminado a entender la influencia que la funcionalización a través de los nitrógenos pueden ejercer sobre las propiedades electrónicas así como en la disposición supramolecular de esta molécula.

¹⁰² Marszalek, T.; Li, M.; Pisula, W. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 10938-10947.

¹⁰³ Dou, L.; Liu, Y.; Hong, Z.; Li, G.; Yang, Y. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 12633-12665.

¹⁰⁴ He, Y.; Hong, W.; Li, Y. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 8651-8661.

¹⁰⁵ Tan, L.; Guo, Y.; Yang, Y.; Zhang, G.; Zhang, D.; Yu, G.; Xu, W.; Liu, Y. *Chem. Sci.* **2012**, 3, 2530-2541.

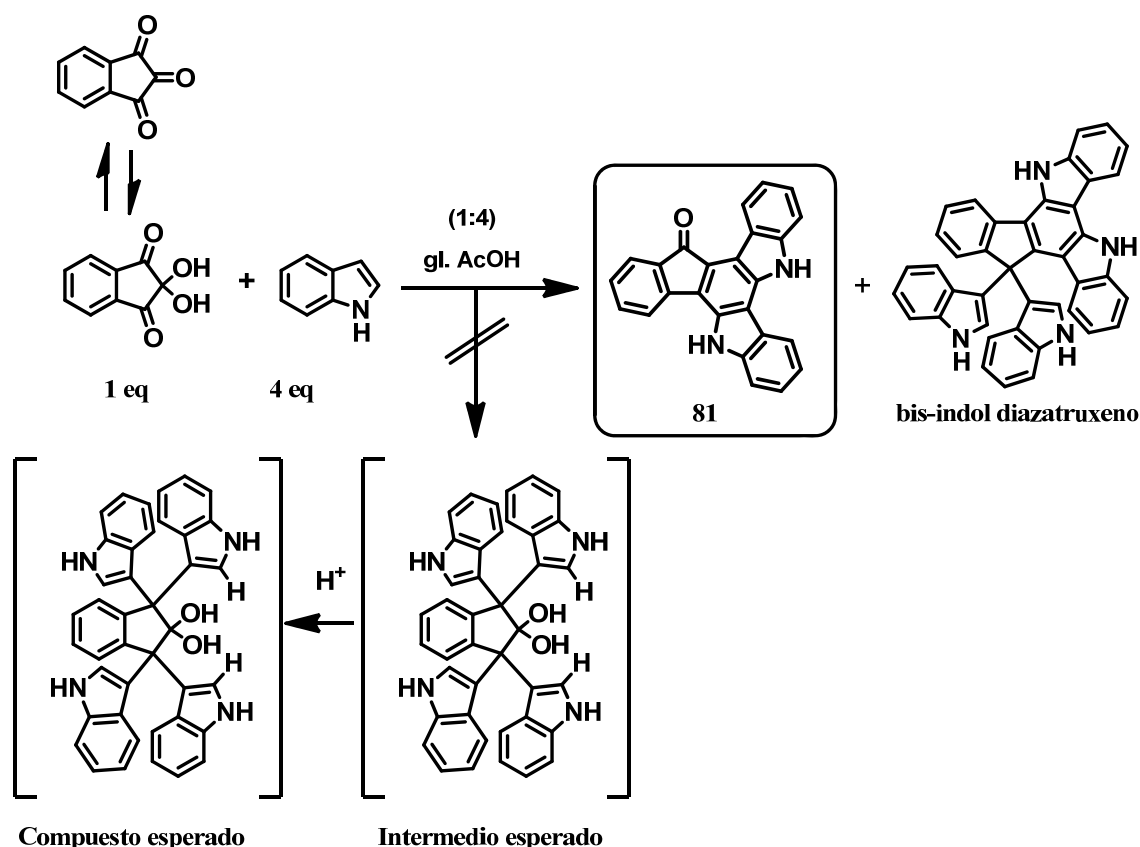
¹⁰⁶ Ye, Q.; Chang, J.; Huang, K.-W.; Chi, C. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5960-5963.

¹⁰⁷ Kato, S.i.; Furuya, T.; Nitani, M.; Hasebe, N.; Ie, Y.; Aso, Y.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Nakamura, Y. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 3115-3128.

¹⁰⁸ Geng, Y.; Pfattner, R.; Campos, A.; Wang, W.; Jeannin, O.; Hauser, J.; Puigdollers, J.; Bromley, S.T.; Decurtins, S.; Veciana, J.; Rovira, C.; Mas-Torrent, M.; Liu, S.-X. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 16672-16679.

¹⁰⁹ Cheng, Y.-J.; Chen, C.-H.; Ho, Y.-J.; Chang, S.-W.; Witek, H.A.; Hsu, C.-S. *Org. Lett.* **2011**, 13, 5484-5487.

La obtención de esta plataforma discótica π -conjugada, **81**, se describió en la bibliografía recientemente como producto secundario durante el transcurso de la reacción de condensación entre indol (4 eq) y 1,2,3-indanotrión (1 eq), bajo condiciones de catálisis ácida (Esquema 3.1), para obtener productos con alto contenido en indol.¹¹⁰ Sin embargo en el momento de comenzar este trabajo, esta molécula no había despertado interés como posible semiconductor orgánico.

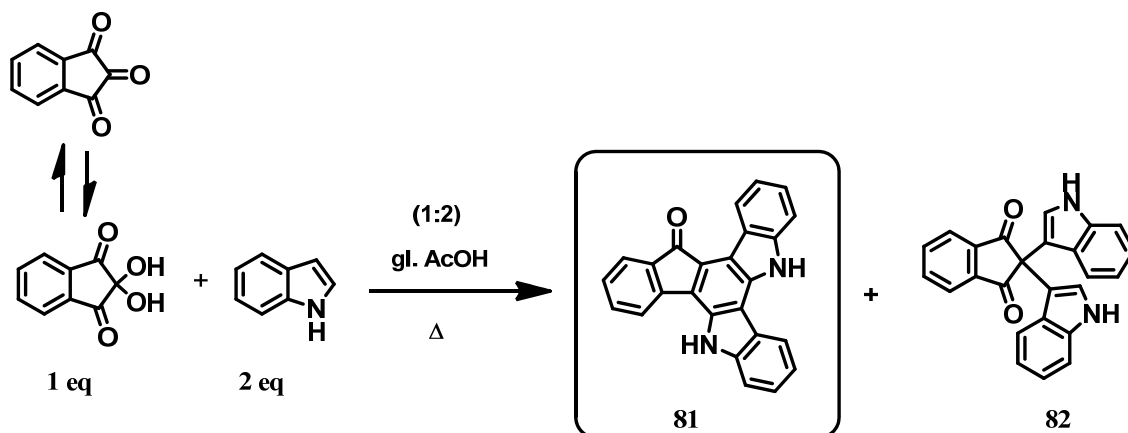


Esquema 3.1. Síntesis de diazatruxenona **81** a partir de adición de indol (4 eq) a indanotrión (1 eq).

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se ha optimizado la síntesis de esta nueva plataforma discótica π -conjugada, **81**, mediante la reducción del número de equivalentes de indol. La adición de dos equivalentes de indol, en lugar de cuatro, a un equivalente de ninhidrina bajo condiciones de catálisis ácida y reflujo permitió obtener esta plataforma con rendimientos entorno al 60 % (Esquema 3.2). En estas condiciones, el compuesto esperado se obtiene junto a un nuevo producto secundario (compuesto **82**)

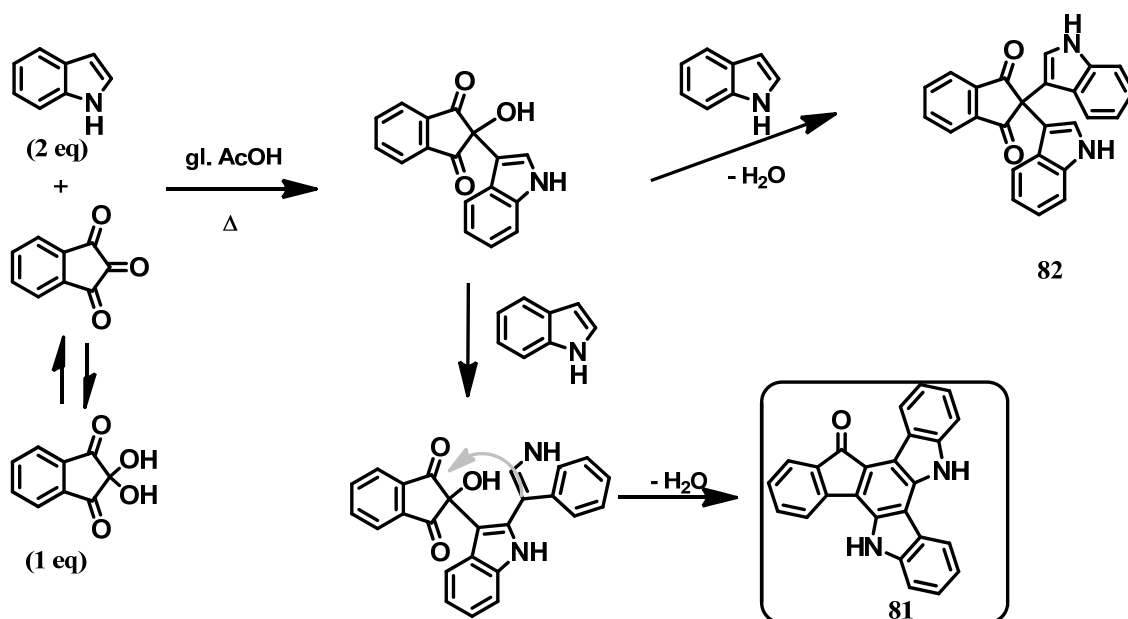
¹¹⁰ El-Sayed, M. T.; Wessjohann, L.; Porzel, A.; Hilgeroth, A. *J. Heterocycl. Chem.* **2017**, *54*, 1077–1083.

que puede ser fácilmente eliminado del crudo de reacción por simple lavado del mismo con CHCl_3 gracias a su mayor solubilidad que **81** en este disolvente.



Esquema 3.2. Síntesis de los compuestos **81** y **82** a partir de adición de indol (2 eq) a ninhidrina (1 eq).

La formación de la diazatruxenona, **81**, se puede explicar considerando una adición nucleófila de una molécula de indol al grupo cetona en la posición 2 de la ninhidrina seguida de la adición de una segunda molécula de indol al aducto resultante, produciéndose posteriormente una ciclación y condensación para obtener el producto final deseado. El producto secundario, **82**, que se obtiene durante el proceso de reacción, se forma presumiblemente cuando las dos moléculas de indol se adicionan al mismo grupo cetona de la ninhidrina (Esquema 3.3).



Esquema 3.3. Síntesis de la diazatruxenona utilizada en esta tesis doctoral.

Siguiendo esta misma estrategia sintética se han obtenido los derivados dibromados en las posiciones 2 y 7 (compuesto **83**) y 3 y 8 (compuesto **84**) (Figura 3.1) mediante reacción de condensación entre 1 equivalente de ninhidrina y 2 equivalentes de 6-bromo-1*H*-indol y 5-bromo-1*H*-indol respectivamente, en medio ácido (AcOH) y a reflujo.

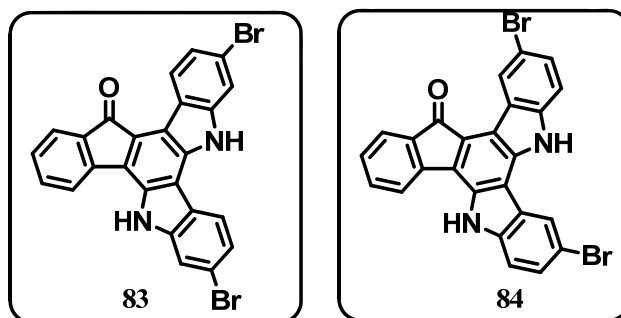


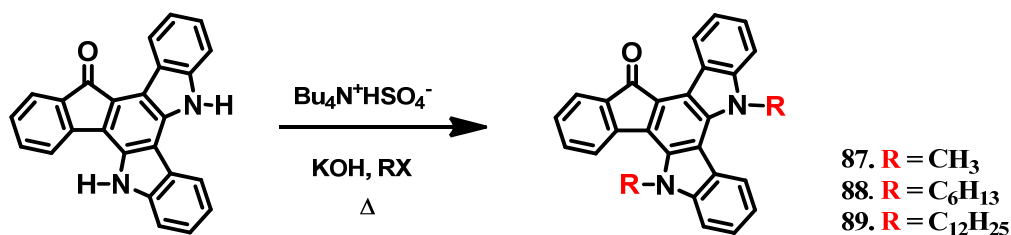
Figura 3.1. Estructura de los derivados bromados **83** y **84**.

Al igual que la formación de **81**, la obtención de los derivados dibromados **83** y **84** se puede explicar considerando una adición nucleófila de una molécula del correspondiente indol bromado al grupo cetona en la posición 2 de ninhidrina seguida de la adición de una segunda molécula de indol al aducto resultante, produciéndose posteriormente la ciclación y condensación para obtener el producto final deseado respectivamente.

En ambos casos se detectó, también la formación de un producto secundario formado por la adición de dos moléculas de indol al mismo grupo cetona de la ninhidrina (compuestos **85** y **86**). De nuevo, la baja solubilidad de los derivados **83** y **84** en disolventes comunes permitió aislarlos mediante lavado del crudo de reacción con CHCl_3 y, posterior filtración, obteniéndose **83** (rendimiento 83 %) y **84** (rendimiento 75%) como sólidos de color rojo oscuro. Estos compuestos se utilizaron en el siguiente paso de reacción sin más purificación.

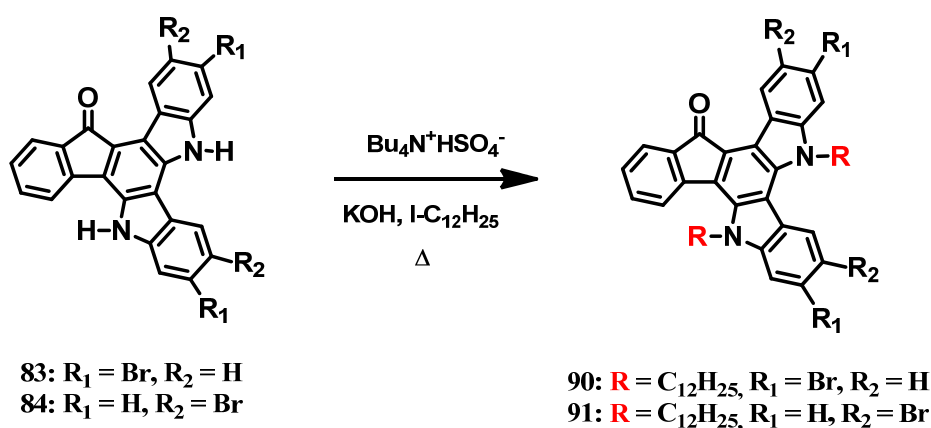
La baja solubilidad de estos derivados (compuestos **81**, **83** y **84**) en disolventes orgánicos comunes, facilita enormemente su purificación, tal como se mostró anteriormente, pero dificulta su posterior estudio y procesado. Con el fin de aumentar la solubilidad tanto de la plataforma **81** como la de los derivados dibromados en las posiciones 2,7 (compuesto **83**) y 3,8 (compuesto **84**), se llevó a cabo la reacción de alquilación de los mismos a través de los nitrógenos en medio básico, utilizando

tetra-*n*-butilamonio hidrogenosulfato como catalizador de transferencia de fase y tratamiento con el agente alquilante correspondiente (Esquema 3.4).



Esquema 3.4. Síntesis de *N*-alquil diazatruxenona.

Los derivados dibromados *N*-dodecil **90** y **91** se obtuvieron mediante el mismo procedimiento ya descrito (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Síntesis de *N*-dodecil dibromodiazatruxenona.

Todos los compuestos se obtuvieron puros mediante precipitación del crudo de reacción con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ con un rendimiento de 63% para **87**, 54 % para **88** y 57 % para **89**. El derivado **90** se obtuvo con un rendimiento de 54 % y **91** con un rendimiento de 75 %.

La caracterización de estos derivados se ha llevado a cabo mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , y espectrometría de masas exactas (véase anexos A.1).

3.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

Las propiedades electrónicas de esta nueva plataforma **81**, se estudiaron mediante UV-vis y voltametría cíclica y se compararon con las propiedades electrónicas de triindol y truxenona.

La figura 3.2 muestra los espectros de absorción de estas tres plataformas aromáticas discóticas realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M.

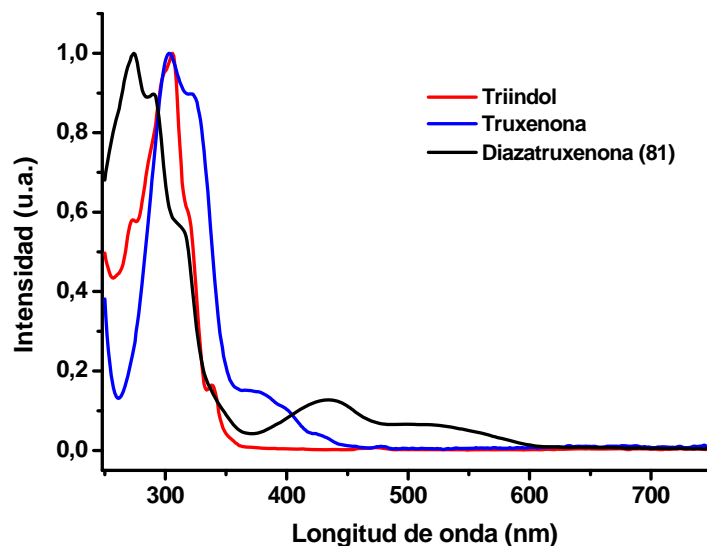


Figura 3.2. Espectro de UV-vis del triindol (rojo), truxenona (azul) y diazatruxenona (negro) en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

El espectro de UV-vis de la molécula de diazatruxenona **81**, muestra un máximo de absorción ligeramente desplazado al azul (274 nm), en comparación con el triindol (306 nm) y la truxenona (301 nm). Asimismo se observa la aparición de dos bandas adicionales de baja energía a 433 y 583 nm, presumiblemente correspondientes a bandas de transferencia de carga intramolecular que se traducen en un borde de absorción óptico considerablemente desplazado al rojo.

Con el fin de racionalizar el origen de la menor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO observadas para la diazatruxenona **81** frente al triindol y truxenona, las energías y topologías de los orbitales moleculares de los tres sistemas se determinaron a partir de cálculos DFT dependientes del tiempo (TD-DFT) en colaboración con la Dra. Carmen Ruiz-Delgado de la Universidad de Málaga (Figura 3.3).

Como se puede observar, el orbital HOMO de la diazatruxenona muestra mayor amplitud sobre los nitrógenos mostrando una simetría similar al HOMO del triindol, mientras que el orbital LUMO se localiza principalmente en los grupos cetónicos y su simetría se asemeja a la truxenona. La menor diferencia de energía entre los orbitales HOMO-LUMO de **81** (2,92 eV) frente al triindol (4,44 eV) y a la truxenona (3,71 eV)

se debe a la estabilización del HOMO y a la desestabilización de los niveles de LUMO frente al nivel HOMO de triindol y al LUMO de la truxenona, respectivamente.

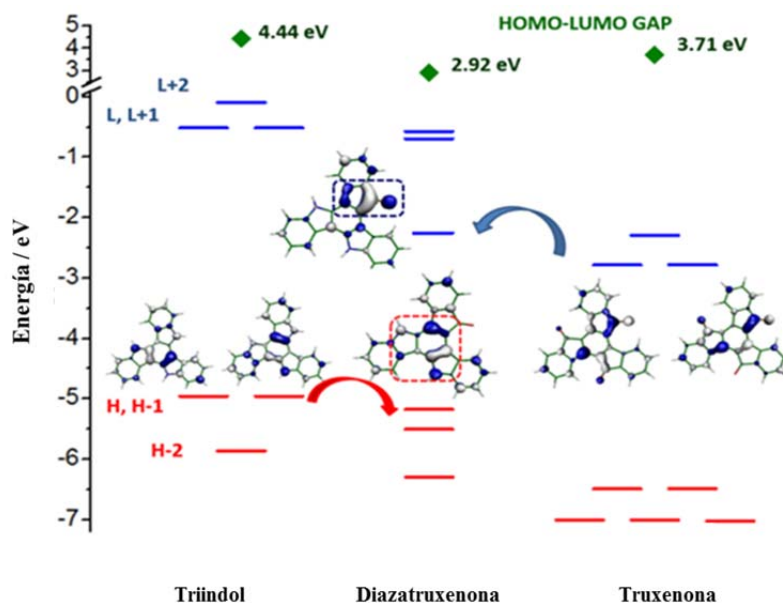


Figura 3.3. Energías de los orbitales moleculares calculadas por DFT (B3LYP / 6-31G**) y GAP HOMO-LUMO en eV para triindol, truxenona y diazatruxenona. También se muestran las topologías de los orbitales moleculares frontera.

Por otra parte la alquilación de la diazatruxenona apenas influye en el espectro de absorción de estos derivados induciendo únicamente un muy ligero desplazamiento batocrómico de todo el espectro aproximadamente 10 nm. Este desplazamiento se traduce en un gap HOMO-LUMO ligeramente inferior para los derivados dialquilados (1,93 eV para **87-89**). Esta disminución en el valor de energía de la banda prohibida convierte a estos materiales en buenos candidatos en la obtención de semiconductores ambipolares.

La figura 3.4 muestra los espectros de absorción de los derivados **81** y **87-89** realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M. La longitud de las cadenas no influye en los espectros de absorción, de hecho como se puede observar en la figura 3.4 los espectros de **87-89** son superponibles.

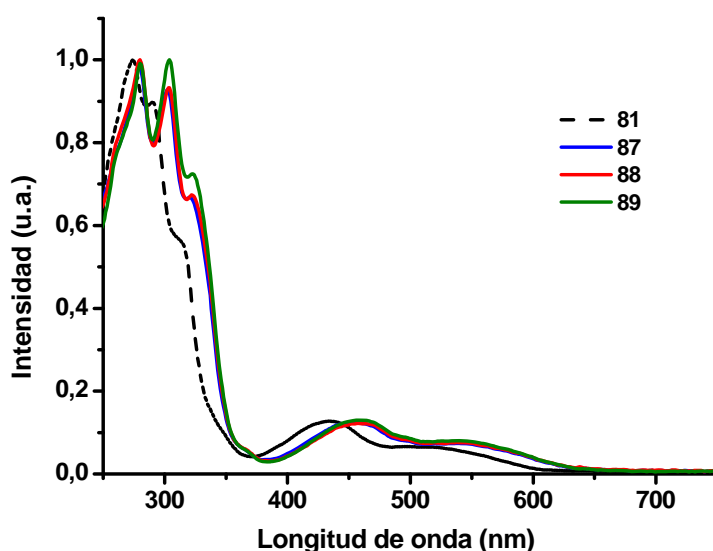


Figura 3.4. Espectro de UV-vis de **81** (línea discontinua negra), **87** (azul), **88** (rojo) y **89** (verde) en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

La funcionalización de la plataforma con 2 átomos de bromo (compuestos **83** y **84**) no induce cambios significativos en la absorción de estos derivados que presentan espectros de UV-vis muy similares al de la diazatruxenona. Únicamente se observa un ligero desplazamiento del máximo de absorción y una estructura vibrónica más resuelta (Figura 3.5a). La posición de sustitución tampoco ejerce influencia alguna en la absorción de estas moléculas. Los tres derivados, presentan el mismo valor del gap HOMO-LUMO (2,05 eV).

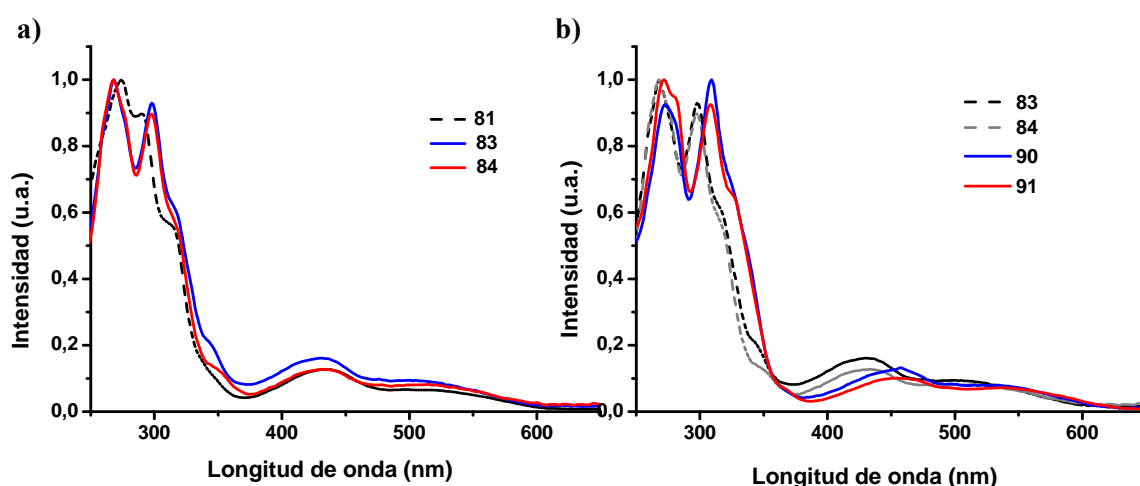


Figura 3.5. Espectro de UV-vis de los derivados a) **81** (línea discontinua negra), **83** (azul), **84** (rojo) y b) **83** (línea discontinua negra), **84** (línea discontinua gris), **8** (azul) y **91** (rojo) en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

Por otra parte, el efecto de la *N*-alquilación en los derivados dibromados, se traduce al igual que en la plataforma no bromada, en un ligero desplazamiento batocrómico del espectro y una ligera disminución del gap HOMO-LUMO (1,93 eV) (Figura 3.5 b).

Las propiedades redox de esta nueva plataforma aromática y discótica **81** y de los nuevos derivados alquilados **87-91** se estudiaron mediante voltametría cíclica. La baja solubilidad de los derivados bromados (compuestos **83** y **84**) en la mayoría de los disolventes orgánicos, hizo imposible su caracterización mediante esta técnica. Los experimentos se realizaron en una celda de tres electrodos empleando como referencia un electrodo saturado de Ag/AgCl, un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un hilo de platino como contra-electrodo. Las medidas se hicieron en disoluciones milimolar de CH₂Cl₂ y a una velocidad de 100 mV/s, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente. Como electrolito soporte se utilizó hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio.

La diazatruxenona **81**, muestra un carácter electroquímico anfótero, por un lado muestra un proceso de oxidación a 0,94 V y por otro lado un proceso de reducción a -1,33 V. Ambos procesos son reversibles.

Si se comparan estos valores con los del triindol y truxenona, se observa que el potencial de oxidación se desplaza ligeramente hacia valores más positivos que el primer potencial del triindol (0,65 V), mientras que el potencial reducción se desplaza hacia valores ligeramente más negativos que el primer potencial de reducción de la truxenona (-0,98 V) (Figura 3.6).

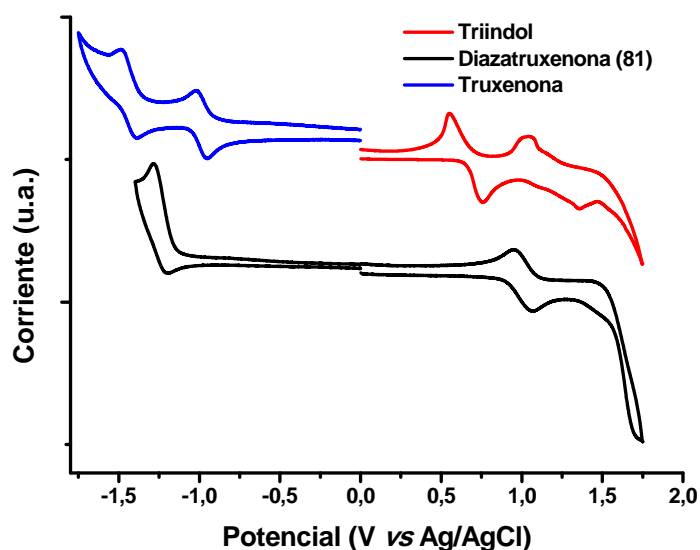


Figura 3.6. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M de los derivados triindol (rojo), truxenona (azul), diazatruxenona (negro) a una velocidad de 100 mVs^{-1} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ M TBAPF}_6$ medidas versus Ag/AgCl.

Los resultados experimentales están de acuerdo con los datos computacionales vistos anteriormente (Figura 3.3), que predicen la estabilización del nivel HOMO y la desestabilización del nivel LUMO de la diazatruxenona, frente a los correspondientes niveles en el triindol y truxenona.

Los derivados *N*-alquilados **87-91**, presentan también un carácter electroquímico anfótero (Figura 3.7a y 3.7b), observándose de nuevo muy poca influencia de las cadenas alquilo en las propiedades redox.

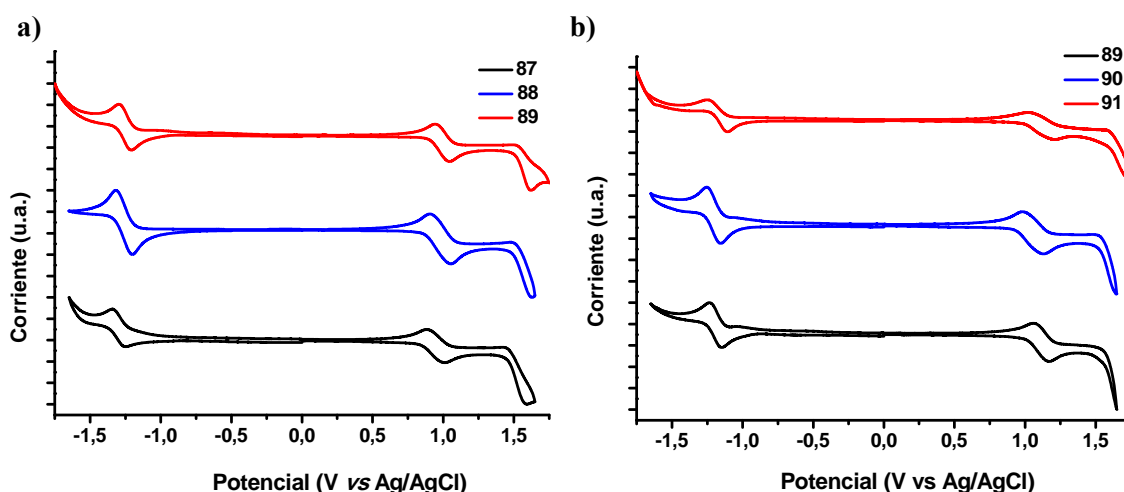


Figura 3.7. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M a una velocidad de 100 mVs^{-1} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ M TBAPF}_6$ medidas versus Ag/AgCl de los derivados a) **87** (negro), **88** (azul), **89** (rojo) y b) **89** (negro), **90** (azul), **91** (rojo).

Todos los derivados se oxidan y se reducen reversiblemente, mostrando un potencial medio de oxidación de aproximadamente 0,97 V y de reducción en torno a -1,25 V, con una pequeña variación de estos valores en función de la longitud de la cadena alquílica. La diferencia de energía entre los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) permite calcular el valor del *bandgap* en eV, que es prácticamente igual para todos los derivados sustituidos en los nitrógenos (2,25 eV), y ligeramente superiores al *gap* óptico estimado (Figura 3.7a).

La incorporación de dos átomos de bromo en las posiciones 2,7 y 3,8 (Figura 3.7b) no induce cambios significativos en las propiedades redox, siendo los valores de los potenciales medio de oxidación (1,06 y 1,13 V para **90** y **91**) y reducción (-1,20 y -1,18 V para **90** y **91**) muy similares a las de los derivados alquilados sin sustitución en la periferia. Tampoco se observa un cambio significativo en el valor del *bandgap*.

3.3. Agregación de las moléculas en disolución. Estudios de ^1H -RMN

La caracterización de estas moléculas se realizó mediante espectrometría de masas y experimentos de ^1H y ^{13}C RMN. La pérdida de la simetría C_3 en estas moléculas aumenta considerablemente la complejidad de sus espectros por lo que la asignación inequívoca de sus señales de RMN se realizó base a los experimentos COSY, HMBC y HMQC (véase anexo A.1).

Los espectros de ^1H -RMN de **81** son altamente dependientes de los disolventes. De hecho, las señales correspondientes a los protones *N*-H se desplazan a campo bajo, más de 3 ppm cuando se comparan los espectros obtenidos en acetona- d_6 o DMSO- d_6 con los obtenidos en $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ (Figura 3.8). Este comportamiento sugiere una fuerte interacción de los grupos *N*-H con las moléculas de disolvente a través de enlace de hidrógeno. La existencia de estas interacciones se comprobó mediante estudios de difracción rayos-X de monocristal, como se mostrará más adelante en este capítulo.

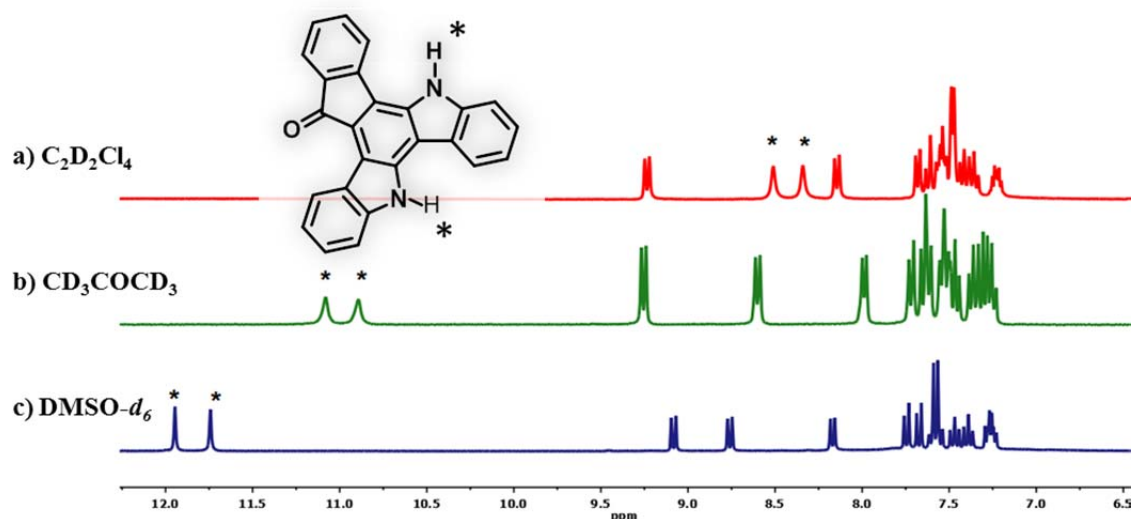


Figura 3.8. Variación de las señales de N -H ^1H -RMN (marcadas con asteriscos) del compuesto **81** en diferentes disolventes: a) $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, b) CD_3COCD_3 y c) $\text{DMSO}-d_6$.

Por otra parte los espectros de ^1H -RMN de los derivados dialquilados **87-89** realizados en CDCl_3 varían con la concentración, al igual que ocurría en el caso de los derivados trialquilados del triindol.

Como ejemplo se muestra el estudio del desplazamiento de las señales de ^1H -RMN con la concentración para el derivado **87**. Como se puede observar en la figura 3.9 los protones aromáticos, H_a y H_b , se desplazan del orden de 0,1 y 0,2 ppm respectivamente al aumentar la concentración de 3 a 20 mM. Estos cambios sugieren la existencia de interacciones aromáticas y reflejan la anisotropía magnética que los sistemas aromáticos inducen en las moléculas vecinas.⁵⁰

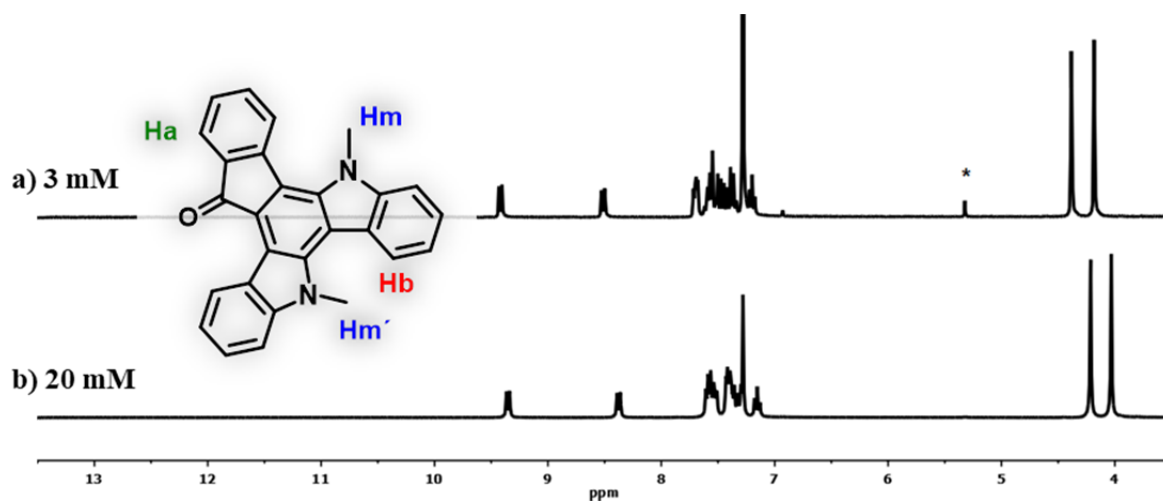


Figura 3.9. Estudio de ^1H -RMN variando la concentración del derivado **81**. El resto de derivados disustituídos es análogo.

Por otra parte los protones metilénicos (H_m y H_m') sufren un desplazamiento en torno a 0,2 ppm, sugiriendo la participación de interacciones $C-H\cdots\pi$ en estos procesos de agregación, como se mostró previamente en los triindoles alquilados.

3.4. Estructura cristalina

El estudio mediante DRX de monocristal no solo permite estudiar la estructura del cristal sino también determinar el tipo de interacciones presentes. En un intento por determinar cómo interactúan las moléculas de diazatruxenonas entre sí, se obtuvieron monocristales de los nuevos derivados y mediante el uso de la técnica de DRX de monocristal se realizó la determinación estructural. Las representaciones gráficas y medidas se han realizado mediante el programa *Mercury Crystallographic*.⁸⁸

De entre los distintos derivados sintetizados únicamente se obtuvieron monocristales del tamaño adecuado para su análisis de las plataformas con los nitrógenos no funcionalizados **81**, **83** y **84** y del derivado trimetilado **87**. Estos se obtuvieron por evaporación lenta de disoluciones de CH_3COCH_3 (compuestos **81**, **83** y **84**) y de $C_2H_4Cl_2$ (compuesto **87**) obteniéndose cristales de color rojo con una morfología prismática para los 4 derivados, que cristalizan en los grupos espaciales $P12_1/n1$ (compuesto **81**), $P-1$ (compuesto **83**), $P2_12_12_1$ (compuesto **84**) y $P121_1$ (compuesto **87**).

La figura 3.10 representa el empaquetamiento cristalino de **87** visto a lo largo del eje cristalográfico a .

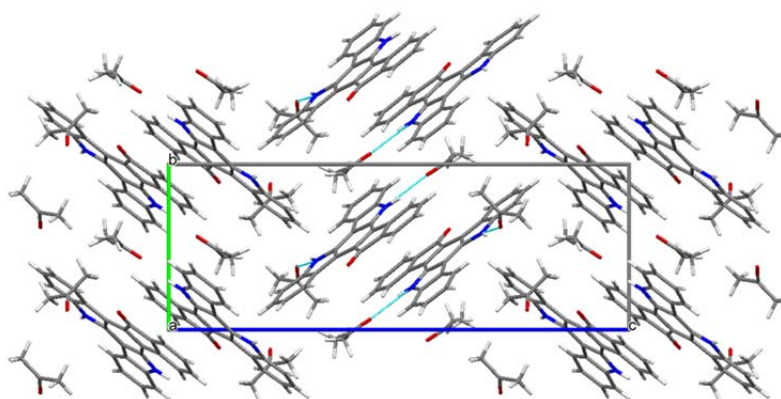


Figura 3.10. Vista a lo largo de a del empaquetamiento cristalino de **81**. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro)

Estas moléculas, se disponen en el cristal, formando dímeros apilados desplazados en paralelo uno con respecto al otro y aislados por una red circundante de moléculas de disolvente (acetona).

Se han medido las distancias más cortas entre moléculas con el fin de determinar cuáles son las interacciones intermoleculares determinantes de este empaquetamiento cristalino. En la figura 3.11 se observan contactos cortos entre los grupos *N*-H y las moléculas de acetona (Tabla 3.1), con distancias y ángulos propios de enlace de hidrógeno ($d_{X-H\cdots A}$; $D_{X\cdots A}$; $\theta_{X-H\cdots A}$).¹¹¹ El hidrógeno de la posición 1 de **81** (N1H1) se encuentra a distancias de enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno (O3) de una molécula de acetona ($d_{N-H\cdots O} = 2,045$ Å), y el hidrógeno de la posición 2 de esa misma molécula (N2H2) interacciona con el átomo de oxígeno (O2) de otra molécula de acetona ($d_{N-H\cdots O} = 2,040$ Å).

Tabla 3.1. Distancias de enlaces de hidrógeno y ángulos entre los grupos *N*-H del derivado **81** y dos moléculas de acetona.

Interacción	$d_{X-H\cdots A}$ (Å) ^a	$D_{X\cdots A}$ (Å) ^b	$\theta_{X-H\cdots A}$ (°) ^c
$N_1-H_1\cdots O_3$	2,045	2,865	159,6
$N_2-H_2\cdots O_2$	2,040	2,863	160,25

^a Distancia entre el H y el aceptor; ^b Distancia entre dador y el aceptor y ^c Ángulo formado entre el dador-H-aceptor.

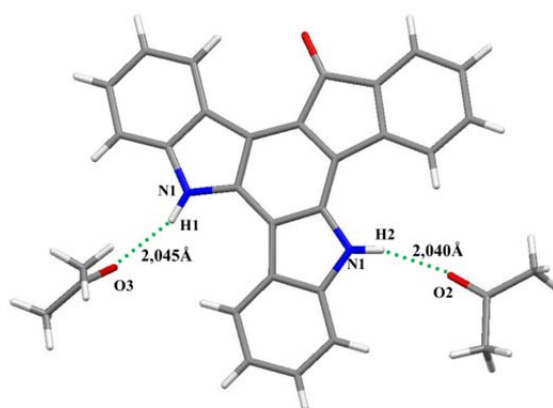


Figura 3.11. Vista de una molécula de **81** cristalizada con dos moléculas de acetona, mostrando los enlaces de hidrógeno entre molécula y disolvente. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro)

¹¹¹ Pimentel, G.C.; McClellan, A.L. *The Hydrogen Bond*, eds. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1960.

El empaquetamiento cristalino de esta molécula no sólo se debe a la formación de enlaces de hidrógeno, sino también se detectan interacciones intermoleculares más débiles. Las figuras 3.12a y 3.12b muestran las interacciones de tipo $N-H\cdots\pi$ y $\pi\cdots\pi$ más representativas.

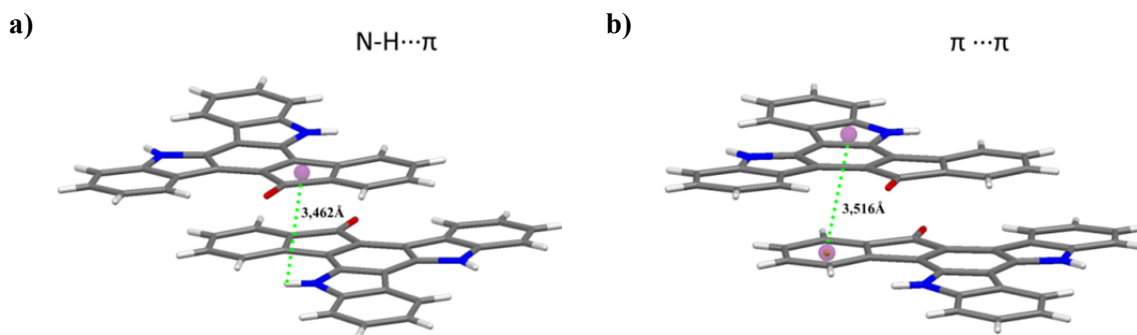


Figura 3.12. Vista del empaquetamiento cristalino de **81** y representación de a) distancias intermoleculares $N-H\cdots\pi$ y b) distancias intermoleculares $\pi\cdots\pi$ (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro).

La primera interacción que se ha considerado (Figura 3.12a) ocurre entre el centroide del anillo de cinco miembros y el grupo $N-H$ de la molécula vecina ($d_{N-H\cdots\pi} = 3,462$ Å), además hemos de considerar igualmente la interacción (Figura 3.12b) entre el centroide del anillo de cinco miembros con el centroide del anillo de seis miembros de la unidad vecina ($d_{\pi\cdots\pi} = 3,516$ Å).

El compuesto dibromado en las posiciones 2 y 7, **83**, cristaliza también como un solvato con dos moléculas cristalográficamente independientes y cuatro moléculas de disolvente (CH_3COCH_3) en la unidad asimétrica (Figura 3.13).

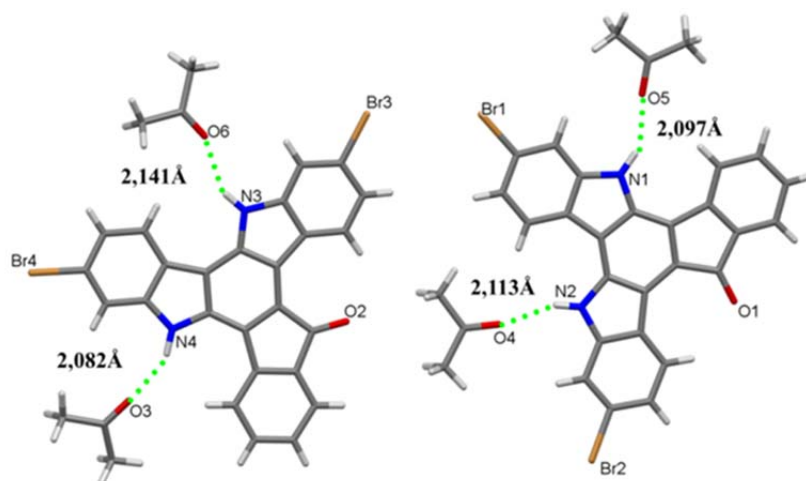


Figura 3.13. Vista de dos moléculas independientes de **83** cristalizadas con cuatro moléculas de acetona, mostrando los enlaces de hidrógeno entre molécula y disolvente. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

La figura 3.14 representa el empaquetamiento cristalino de **83** a lo largo del eje cristalográfico *b*. Como se puede observar en este caso las moléculas se empaquetan en el cristal formando columnas que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *b*.

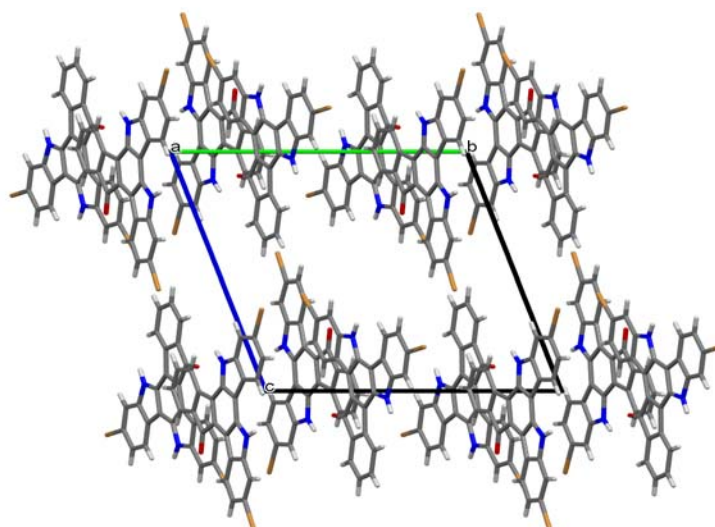


Figura 3.14. Vista a lo largo de *a* del empaquetamiento cristalino de **83**. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

Nuevamente se observan enlaces de hidrógeno entre los grupos *N*-H y las moléculas de acetona (Figura 3.15). El hidrógeno de la posición 1 (N1H1) se encuentra a distancias de enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno (O5) de una molécula de acetona ($d_{\text{N-H}\cdots\text{O}} = 2,097 \text{ \AA}$), y el hidrógeno de la posición 2 de esa misma molécula (N2H2) interacciona con el átomo de oxígeno (O4) de otra molécula de acetona ($d_{\text{N-H}\cdots\text{O}} = 2,113 \text{ \AA}$). Para la otra molécula cristalográficamente independiente estas

interacciones se establecen entre el hidrógeno de la posición 3 (N3H3) con el átomo de oxígeno (O6) y entre el hidrógeno de la posición 4 (N4H4) con el átomo de oxígeno (O3) de otra molécula de disolvente, siendo ambas distancias en torno a 2 Å.

En la tabla 3.2 se muestran las distancias y ángulos de las interacciones que estabilizan la estructura.

Tabla 3.2. Distancias de enlaces de hidrógeno y ángulos entre los grupos *N*-H del derivado **83** y dos moléculas de acetona.

Interacción	$d_{H\cdots O}$ (Å)	$D_{N\cdots O}$ (Å)	$\theta_{N-H\cdots O}$ (°)
$N_1-H_1\cdots O_5$	2,097	2,882	151,52
$N_2-H_2\cdots O_4$	2,113	2,898	151,30
$N_3-H_3\cdots O_6$	2,141	2,919	150,08
$N_4-H_4\cdots O_3$	2,082	2,874	152,79

Estas moléculas se organizan en columnas a través de interacciones adicionales de tipo $\pi\cdots\pi$ (Figura 3.15). Las distancias más cortas medidas entre los centroides de estos anillos se encuentran en un rango entre 3,599 y 3,671 Å, distancias típicas de apilamiento $\pi\cdots\pi$.

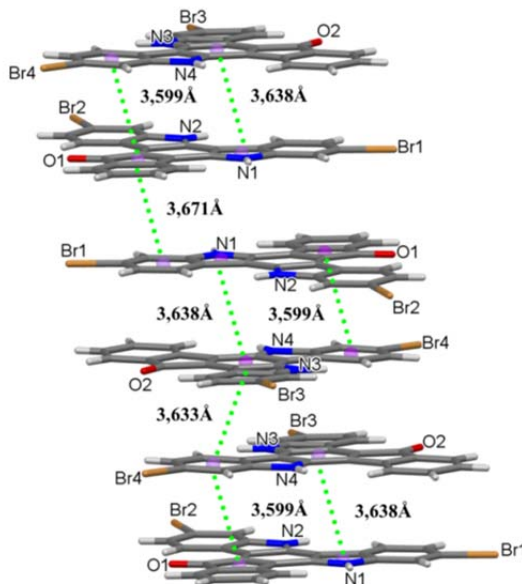


Figura 3.15. Vista del empaquetamiento cristalino de **83** y distancias intermoleculares. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

El derivado dibromado en las posiciones 3 y 8, **84**, cristaliza nuevamente como un solvato con una molécula de **84** y dos moléculas de disolvente (CH_3COCH_3) en la unidad asimétrica (Figura 3.16).

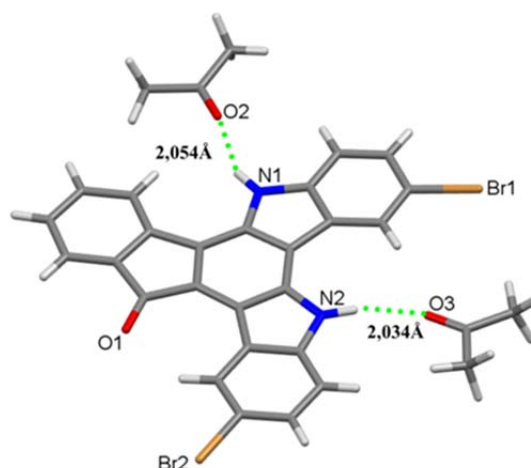


Figura 3.16. Vista de una molécula de **84** cristalizada con dos moléculas de acetona, mostrando los enlaces de hidrógeno entre molécula y disolvente. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

Como se puede observar estas moléculas también se organizan en columnas. La figura 3.17 representa el empaquetamiento cristalino de **84** a lo largo del eje cristalográfico *a*.

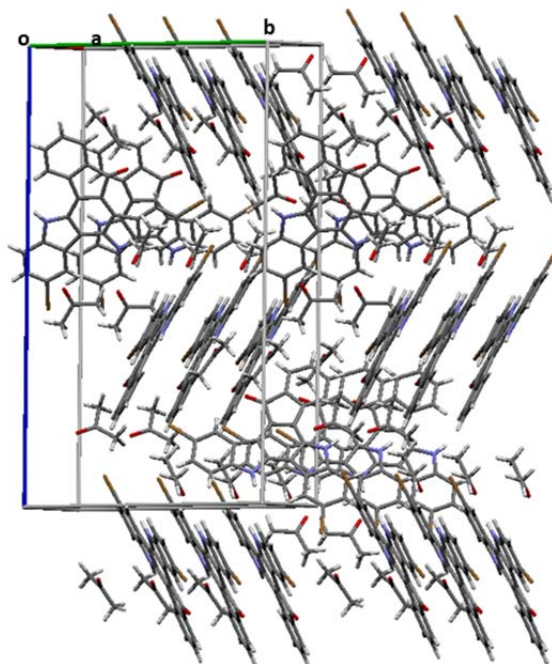


Figura 3.17. Vista a lo largo de *a* del empaquetamiento cristalino de **84**. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

Como en los casos anteriores esta estructura se encuentra estabilizada por interacciones entre los grupos *N-H* y las moléculas de disolvente a través de enlace de hidrógeno (Figura 3.16). El hidrógeno de la posición 1 de **84** (N1H1) se encuentra a distancias de enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno (O2) de una molécula de acetona ($d_{N-H \cdots O} = 2,054 \text{ \AA}$), mientras que el hidrógeno de la posición 2 (N2H2)

interacciona con el átomo de oxígeno (O3) de otra molécula de acetona ($d_{N-H\cdots O} = 2,034 \text{ \AA}$).

En la tabla 3.3 se muestran las distancias de las interacciones y ángulos más importantes que estabilizan la estructura.

Tabla 3.3. Distancias de enlaces de hidrógeno y ángulos entre el grupo *N*-H del compuesto **84** y dos moléculas de acetona.

Interacción	$d_{H\cdots O} (\text{\AA})$	$D_{N\cdots O} (\text{\AA})$	$\theta_{N-H\cdots O} (^{\circ})$
$N_1-H_1\cdots O_2$	2,054	2,877	155,20
$N_2-H_2\cdots O_3$	2,034	2,893	165,03

A partir del establecimiento de interacciones intermoleculares se observa como cada grupo *N*-H está involucrado en interacciones de tipo *N*-H $\cdots\pi$ con un anillo aromático de cinco miembros de la molécula vecina (Figura 3.18), siendo esta distancia de contacto igual a 3,367 Å. Además, se han observado interacciones típicas de apilamiento $\pi\cdots\pi$ entre el anillo aromático central de una molécula y los anillos periféricos de sus moléculas vecinas en la columna 3,618 Å.

Estas moléculas se organizan en columnas extendiéndose a lo largo del eje cristalográfico *a* (Figura 3.18).

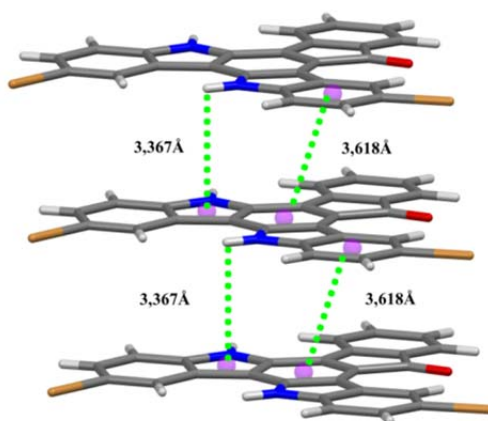


Figura 3.18. Vista en *c* del empaquetamiento cristalino de **84** a lo largo de la dirección cristalográfica *a*, distancias intermoleculares C-H $\cdots\pi$ y distancias intermoleculares $\pi\cdots\pi$ entre los anillos aromáticos de moléculas vecinas. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Br: naranja)

El bloqueo de las funcionalidades *N*-H de la molécula **81** con grupos metilo impide la participación de estos en enlaces de hidrógeno (compuesto **87**), sin embargo de nuevo se observó la tendencia de esta plataforma a organizarse en columnas, como se muestra en la figura 3.19b.

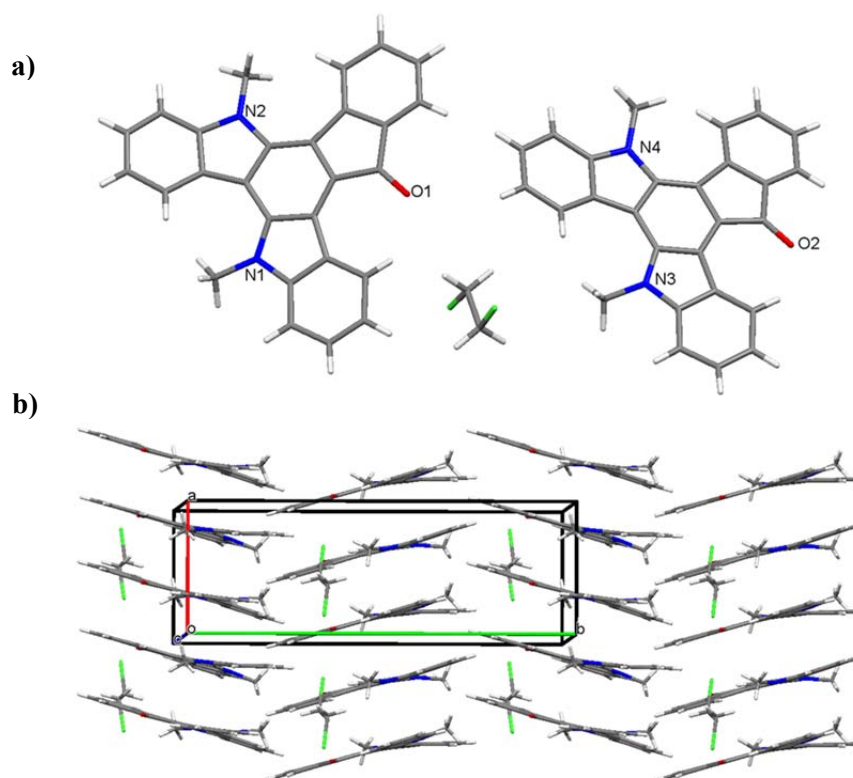


Figura 3.19. a) Vista de dos moléculas independientes de **87** cristalizadas con una molécula de C₂H₂Cl₄. b) Vista en *c* del empaquetamiento cristalino de **87** a lo largo del eje cristalográfico *a*. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro; Cl: verde)

Este compuesto cristaliza como un solvato con dos moléculas cristalográficamente independientes y una molécula de disolvente (C₂H₄Cl₂) en la unidad asimétrica (Figura 3.19a), organizándose en columnas que se extienden a lo largo del eje cristalográfico *a* (Figura 3.19b). Estas dos unidades independientes se alternan dando lugar a dos dímeros diferentes cofaciales formados por moléculas desplazadas lateralmente.

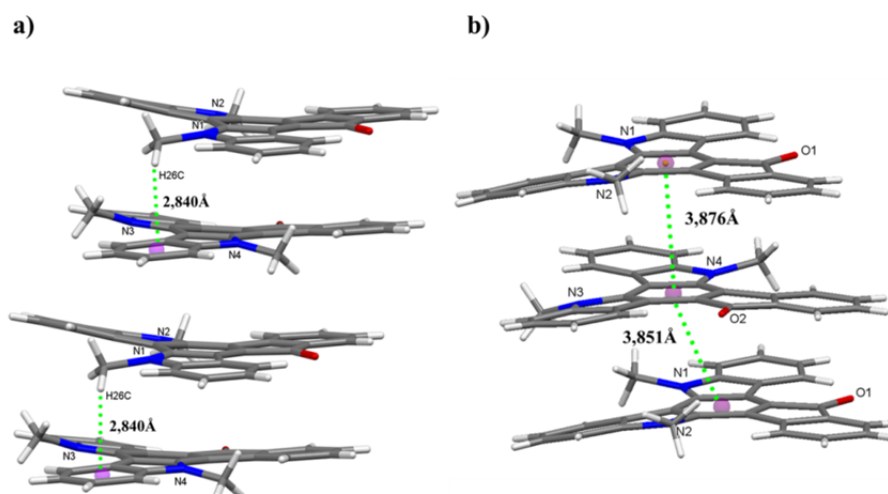


Figura 3.20. Vista en *c* del empaquetamiento cristalino de **87** a lo largo de la dirección cristalográfica *a* mostrando distancias intermoleculares a) C-H... π y b) π ... π , entre los anillos aromáticos centrales de dos moléculas adyacentes. (N: azul; C: gris; O: rojo; H: gris claro)

De igual manera que lo visto para los cristales de *N*-metil triindol,⁸⁷ se observa como uno de los grupos metilo está involucrado en interacciones de tipo C-H... π con un anillo aromático de seis miembros de su molécula vecina en la columna (distancia de contacto entre el hidrógeno y el centroide del anillo aromático igual a 2,840 Å). A pesar de que este tipo de interacciones son bastante débiles, gracias a su carácter cooperativo son las responsables de la estabilización de las columnas. Además, en estos dímeros se han observado interacciones típicas de apilamiento π ... π entre los anillos aromáticos centrales (3,876 y 3,851 Å), que se alternan a lo largo de la columna (Figura 3.20).

Es de destacar que en este caso se produce una segregación entre la sección rica en electrones y la sección deficiente en electrones de las moléculas, que adoptan una disposición paralela en las columnas. Esta organización es de gran interés para sus potenciales aplicaciones como semiconductores puesto que proporciona un camino favorable para el transporte tanto de huecos como de electrones (Figura 3.21).

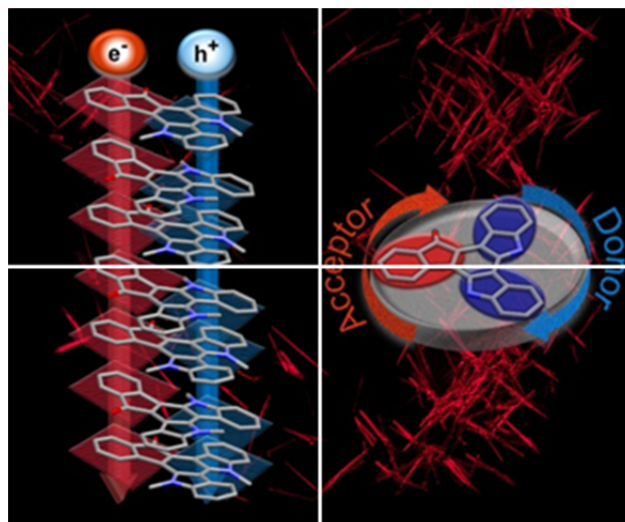


Figura 3.21. Portada *Organic Chemistry frontiers* Volume 5/ Number 11/ 7 June 2018

3.5. Cálculos teóricos

El carácter electroquímico anfótero, junto con la favorable organización en apilamientos columnares observados en **87**, convierte a este sistema en un buen candidato como semiconductor ambipolar.

Con el fin de predecir las propiedades de transporte de estos sistemas y determinar el potencial de esta nueva plataforma en el área de la electrónica orgánica se llevaron a cabo cálculos teóricos en colaboración con la Dra. Carmen Ruiz-Delgado. En particular se calcularon para el compuesto **87**: i) la integral de transferencia tanto para huecos (t_h) como electrones (t_e), entre los dos dímeros cofaciales diferentes que se alternan a lo largo de las columnas, extraídos del cristal, que permitieron estimar la eficacia del acoplamiento entre moléculas vecinas y ii) la energía intramolecular de reorganización asociada con la transferencia de huecos (λ_h) y electrones (λ_e), parámetros que reflejan los cambios geométricos necesarios para acomodar una carga positiva y negativa respectivamente. A partir de estos parámetros se pueden realizar estimaciones aproximadas de las movilidades de huecos y/o electrones usando una aproximación semiclásica (teoría de Marcus). En general, cuanto mayor sea la integral de transferencia y menor la energía de reorganización mayor será la movilidad para dichos portadores de carga.

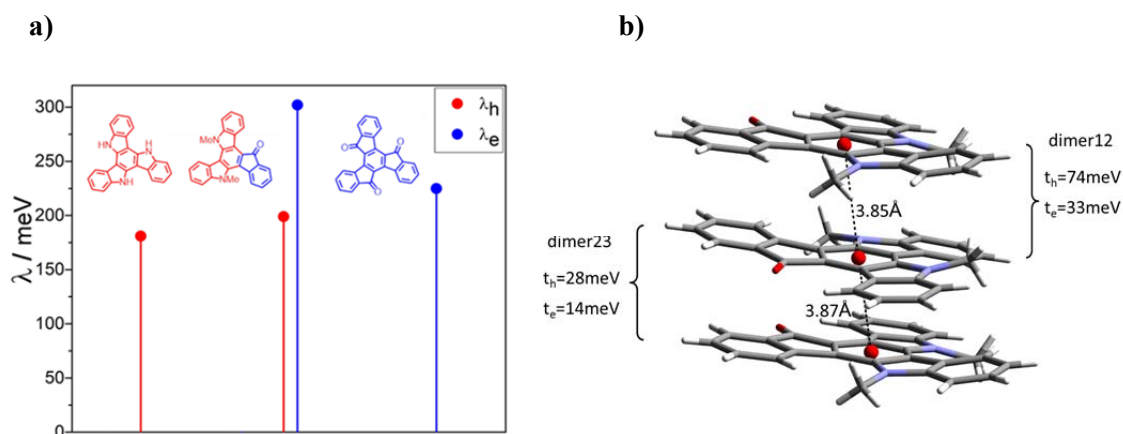


Figura 3.22. a) Valores de energía de reorganización calculados por DFT para huecos y electrones para la diazatruxenona **87** comparado con las calculadas para triindol y truxenona. b) Estimaciones DFT de las integrales de transferencia (en meV) para huecos (t_h) y electrones (t_e) y movilidades de huecos y electrones calculadas (μ_h y μ_e , respectivamente).

Como se puede observar en la figura 3.22a, el valor de λ_h para la diazatruxenona **87** (176 meV) es algo inferior al calculado para el triindol (181 meV). Por otro lado, el valor de λ_e para **87** (229 meV) es ligeramente superior al calculado para la truxenona (296 meV).

Como se muestra en la figura 3.22b, las integrales de transferencia presentan valores moderados tanto para huecos como para electrones y los valores aumentan en un factor de casi 3 entre las moléculas situadas a la distancia de apilamiento más corta.

En sistemas columnares la movilidad de portadores de carga vendrá limitada por la situación más desfavorable (en este caso representada por el dímero en el que las moléculas se encuentran separadas a 3,87 Å) para el cual se han calculado integrales de transferencia (28 y 14 meV para t_h y t_e respectivamente). Aplicando la teoría clásica de Marcus para el cálculo de la movilidad, utilizando estos valores, se pueden predecir valores de movilidad de entorno a 0,1 y 0,01 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para huecos y electrones respectivamente, similares a los obtenidos para análogos del triindol y truxenona. Es de resaltar que, los valores de movilidad de huecos, obtenidos tanto teórica como experimentalmente para el *N*-trimetil triindol son del orden de 0,2 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,⁸⁷ en organizaciones columnares formadas por dímeros alternados con distancias entre centroides menores a las observadas para la *N*-metil diazatruxenona. Estos resultados confirman el potencial que esta plataforma tiene en la búsqueda de eficaces semiconductores ambipolares y resalta el enorme impacto que tienen en las propiedades de transporte, pequeñas variaciones en la disposición supramolecular.

3.6. Conclusiones

En este capítulo se ha presentado una nueva molécula con forma de disco, compacta y plana que puede considerarse formalmente como dos unidades de carbazol y una unidad de fluorenona compartiendo un anillo aromático central. La fácil oxidación y reducción reversible de esta molécula, su tendencia a organizarse en columnas y sus favorables energías de reorganización intramolecular e integrales de transferencia para huecos y electrones, calculados teóricamente, confirman el potencial de este material en la construcción de nuevos candidatos con propiedades semiconductoras ambipolares.

La alquilación de la plataforma en los nitrógenos apenas afecta a sus propiedades electrónicas, sin embargo tiene una gran influencia en la capacidad de las moléculas de autoensamblarse.

El análisis cristalográfico de la diazatruxenona y de los derivados dibromados estudiados, confirma la tendencia de estas moléculas a formar apilamientos columnares, así como la fuerte tendencia que tienen los grupos *N*-H a formar enlaces de hidrógeno con las moléculas del disolvente, que tienen por tanto un gran protagonismo en los empaquetamientos cristalinos observados.

***Capítulo 4. N-Dialquil
Diazatruxenona Disustituida***

4.1. Síntesis de nuevos derivados de diazatruxenona funcionalizados con cadenas largas en la periferia

Con el fin de investigar la posibilidad de inducir mesomorfismo en la diazatruxenona y siguiendo la estrategia previamente planteada para la obtención de cristales líquidos semiconductores basados en la molécula de triindol, se ha llevado a cabo la funcionalización de esta nueva plataforma discótica mediante la incorporación de cadenas alquílicas largas en su periferia. En este caso se han utilizado cadenas hidrocarbonadas largas de 8 (compuestos **93** y **95**) y 9 átomos de carbono (compuestos **92** y **94**), unidas a la plataforma a través de conectores de diferente naturaleza (fenilo y etinilo). Además se han obtenido derivados isómeros sustituidos en las posiciones, 2,7 y 3,8, respectivamente para cada uno de los conectores utilizados (Figura 4.1), con el fin de estudiar la influencia de la posición de los sustituyentes en las propiedades mesomórficas y electrónicas.

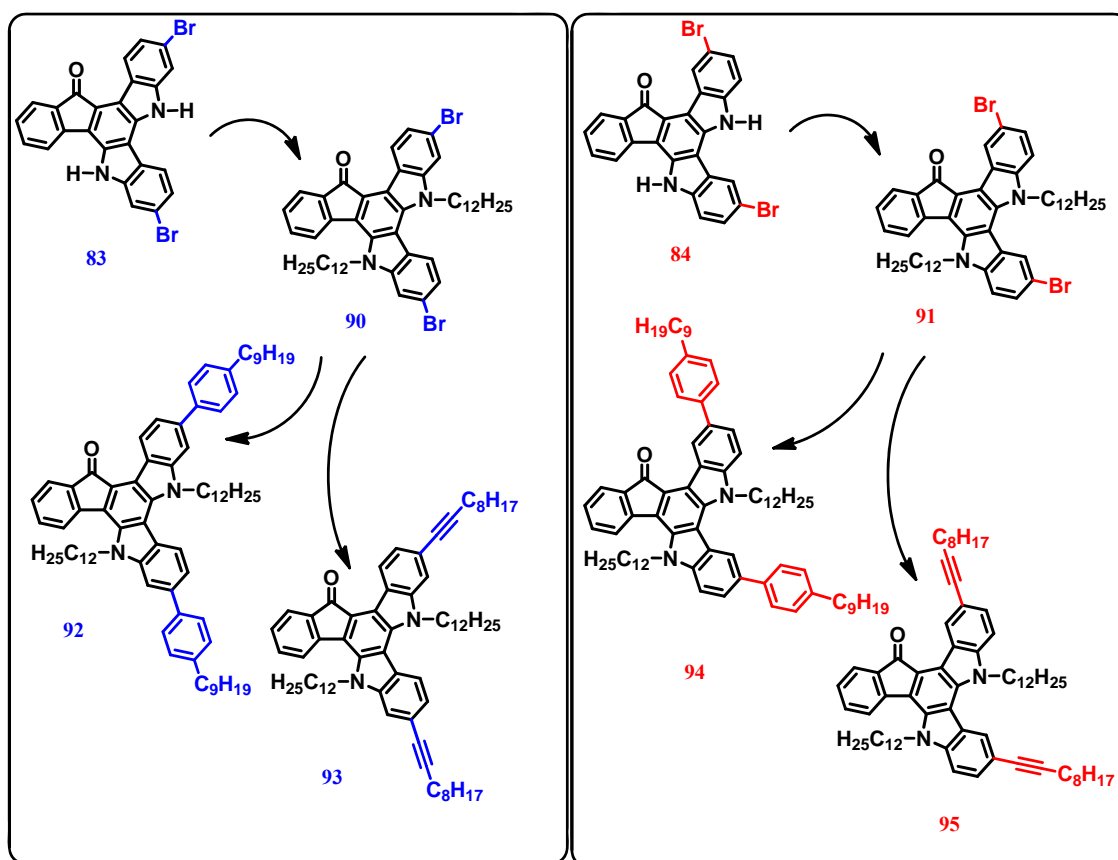
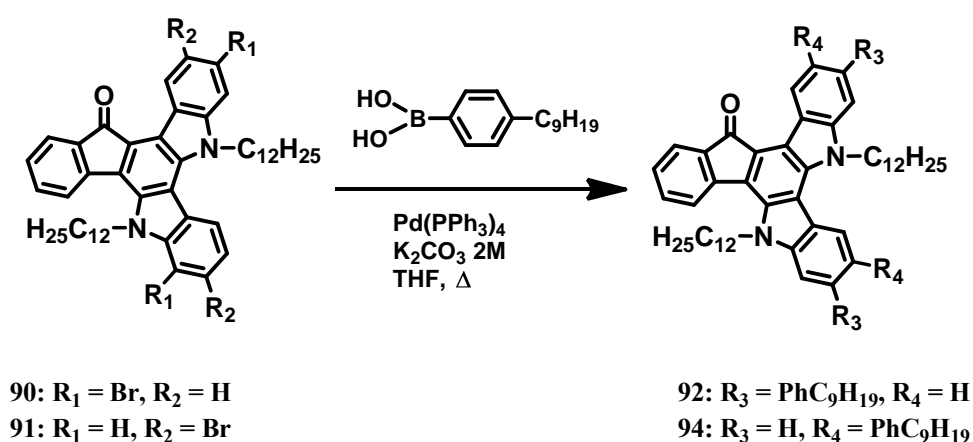


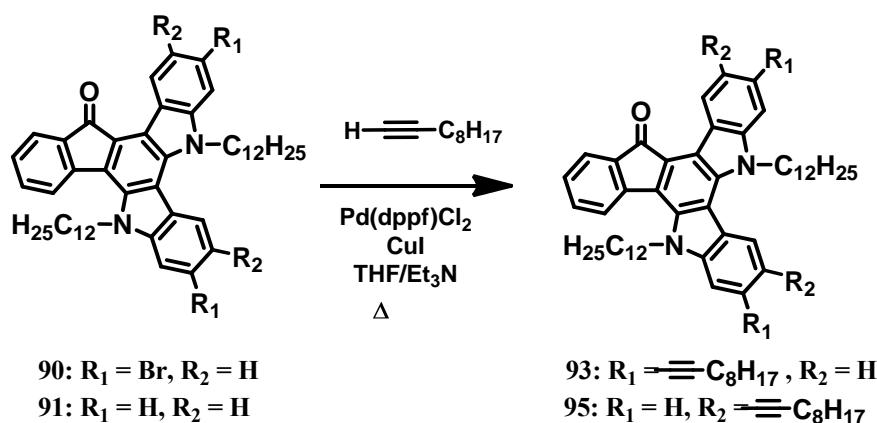
Figura 4.1. Estructura esquemática de los derivados de diazatruxenona sustituidos en la periferia con cadenas alquílicas de 8 y 9 átomos de carbono.

La obtención de los derivados dibromados (compuestos **83** y **84**) permite la funcionalización de los mismos mediante acoplamiento cruzados catalizados por metales de transición. Los compuestos **92** y **94** (Figura 4.1) fueron sintetizados mediante 2 acoplamientos tipo Suzuki entre las correspondientes *N*-dodecil dibromodiazatruxenonas (compuestos **90** y **91** respectivamente) y el ácido 4-fenilnonilborónico, usando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, una solución 2M de K_2CO_3 como base y THF como disolvente (Esquema 4.1). Tras purificación mediante columna cromatográfica se obtuvieron los productos deseados con un rendimiento de 63 % para **92** y 54 % para **94**, respectivamente.



Esquema 4.1. Esquema sintético de los derivados **92** y **94**.

Los derivados **93** y **95** se obtuvieron por acoplamiento Sonogashira entre el derivado **90** y **91** respectivamente y 1-decino, usando $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ como catalizador, Et_3N como base y THF como disolvente (Esquema 4.2). Al igual que para los anteriores derivados una vez obtenidos fue necesario aislarlos del crudo de reacción mediante purificación con columna cromatográfica obteniéndose los productos deseados con un rendimiento de 73 % para **93** y de 64 % para **95**, respectivamente.



Esquema 4.2. Esquema sintético de los derivados **93** y **95**.

La estructura de todos estos compuestos fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y, espectrometría de masas exactas (véase experimental y anexos A.1).

4.2. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

Con el fin de estimar los niveles de energía frontera de los nuevos derivados sintetizados y evaluar su posible incorporación en dispositivos se realizó un estudio mediante UV-vis y voltametría cíclica respectivamente.

La figura 4.2 muestra los espectros de absorción de los derivados 2,7 (a) y 3,8 (b) realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M. A efectos comparativos se ha añadido el espectro de absorción de **89** para facilitar el estudio UV-vis de los derivados mostrados. En la tabla 4.1 se recoge la longitud de onda de la absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) en nm, el coeficiente de extinción molar (ϵ) para los distintos derivados y el borde de absorción óptico medido en el onset (E_g^{onset}) en eV.

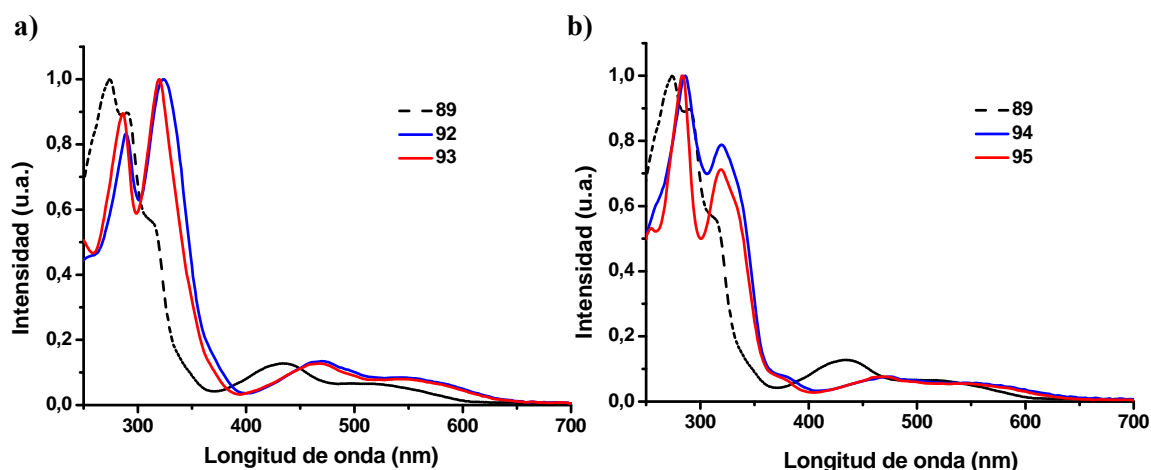


Figura 4.2. Espectro de UV-vis de los derivados a) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **92** (azul), **93** (rojo), y b) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **94** (azul) y **95** (rojo), en CH_2Cl_2 , $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Como se puede observar la funcionalización con cadenas alquílicas unidas a través de puentes fenilo o etinilo 2,7 (compuestos **92** y **93**) da lugar a un ligero desplazamiento de las bandas de absorción hacia el rojo, desplazamiento más marcado en los fenil derivados.

Los derivados sustituidos en las posiciones 3,8 de la periferia de la diazatruxenona (compuestos **94** y **95**) dan lugar a un comportamiento muy similar. Los espectros de UV son muy similares a los de sus isómeros funcionalizados en las posiciones 2,7, observándose únicamente diferencias en la relación de intensidades entre las bandas de más energía debido probablemente a una diferente combinación de tránsitos electrónicos involucrados en cada una de las bandas. A pesar de estas diferencias, el borde de absorción óptica es idéntico, no mostrando prácticamente ninguna diferencia con el compuesto análogo **89** no funcionalizado en la periferia.

Tabla 4.1. Valores de λ (nm) en el máximo de absorción, valores del logaritmo de ϵ y valores del borde de absorción óptico calculado en el onset (eV) de los distintos derivados en disolución.

Conector	Posición	Compuesto	$\lambda_{(\text{máx})}$, (log ϵ)	$E_g^{\text{onset, opt}}$
Fenilo	2,7	89	280 (4,63), 303 (4,63), 324 (4,49), 459 (3,74), 546 (3,52)	1,93
		92	289 (4,94), 324 (5,02), 469 (4,15), 560 (3,93)	1,91
	3,8	94	287 (4,94), 319 (4,84), 471 (3,91), 560 (3,80)	1,91
		95	284 (5,15), 319 (5,00), 469 (4,04), 538 (3,90)	1,91

Los potenciales redox de los nuevos compuestos se estudiaron mediante voltametría cíclica en las mismas condiciones experimentales descritas con anterioridad (Figura 4.3a y 4.3b). Todos los derivados presentan también un carácter electroquímico anfótero en la ventana accesible del CH_2Cl_2 usado como disolvente.

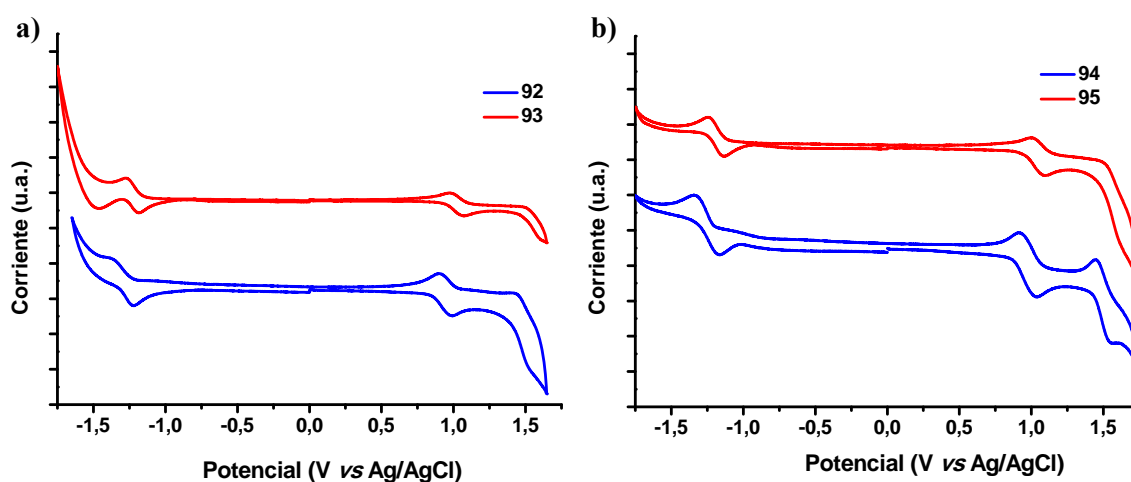


Figura 4.3. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M de los derivados a) 92 (azul), 93 (rojo) y b) 94 (azul), 95 (rojo) a una velocidad de 100 mVs^{-1} en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0,1 \text{ M TBAPF}_6$ medidas versus Ag/AgCl.

En la tabla 4.2 se recogen los valores obtenidos para los orbitales frontera de los nuevos derivados sintetizados, estimados a partir de los espectros de voltametría cíclica registrados.

Tabla 4.2. Valores calculados del primer potencial de oxidación y reducción en V, energía del nivel HOMO y LUMO en eV, y valor de E_g en eV de los derivados estudiados en disolución.

Conector	Compuesto	E_{ox}	HOMO	E_{red}	LUMO	E_g
Fenilo	89	0,94	-5,35	-1,33	-3,03	2,28
	92	0,96	-5,31	-1,29	-3,06	2,25
	94	0,97	-5,33	-1,25	-3,11	2,22
Etililo	93	1,02	-5,37	-1,22	-3,13	2,24
	95	1,08	-5,42	-1,20	-3,16	2,26

El conector etinilo facilita ligeramente la reducción de la plataforma y dificulta su oxidación como se deduce de la comparación de los potenciales de oxidación y reducción de los derivados **93** (1,02 y -1,22 V) y **95** (1,08 y -1,20 V) con los de la diazatruxenona sin sustitución en la periferia (0,94 y -1,33 V), respectivamente. Por otra parte los derivados funcionalizados con grupos nonilfenil muestran potenciales tanto de oxidación como de reducción similares a la plataforma no sustituida. Todos ellos presentan valores de *bandgap* en eV prácticamente idénticos, tal como se determinó anteriormente mediante el estudio de UV-visible.

4.3. Estudio de sus propiedades mesomórficas

La incorporación de cadenas alquílicas en la periferia unidas al núcleo central mediante grupos rígidos como son los grupos fenilo o etinilo ha demostrado ser una herramienta eficaz para obtener mesofases con un alto grado de orden basadas en triindol.^{48,99} En el caso de la truxenona, esta misma estrategia, da lugar asimismo a la formación de organizaciones columnares hexagonales, policristalinas.⁵² Teniendo en cuenta estos antecedentes, se llevó a cabo un estudio de las propiedades térmicas de los nuevos derivados mediante DSC, TGA y MOP, además de un estudio de DRX con el fin de caracterizar los distintos materiales.

El calentamiento de los distintos derivados a 10 °C/min con una platina calefactora y su observación en un microscopio óptico con polarizadores cruzados permite determinar que todos ellos funden a temperaturas relativamente bajas, a pesar de tener sólo dos cadenas alquílicas (temperaturas próximas a 80 °C para los derivados

con grupo fenilo y a 50 °C para los derivados con grupo etinilo), sin observarse diferencias significativas en las temperaturas de fusión entre los distintos isómeros posicionales. No se pudo observar ninguna evidencia de formación de mesofase en ninguno de los derivados estudiados ni al calentar ni al enfriar desde el estado de líquido isotrópico las distintas muestras.

El derivado **92** a medida que baja la temperatura, en torno a 75 °C, empieza rápidamente a dar lugar a una fase cristalina en forma de esferulitas que se mantiene hasta llegar a temperatura ambiente (Figura 4.4a). Este proceso de cristalización se confirma por DSC (Anexo A.4.3), que muestra en el primer ciclo de enfriamiento un pico exotérmico a 60 °C con una entalpía de 21,05 kJ/mol. El resto de derivados (compuestos **93-95**) no presentan un proceso de cristalización tan marcado. Estos derivados van perdiendo fluidez lentamente a medida que descende la temperatura para finalmente solidificar a temperatura ambiente, no mostrando ninguna birrefringencia al observarlos entre polarizadores cruzados. Sin embargo, en los tres casos si se observa la aparición de texturas birrefringentes al cabo de un tiempo (Figura 4b, c y d), compatibles con una histéresis en el proceso de cristalización.

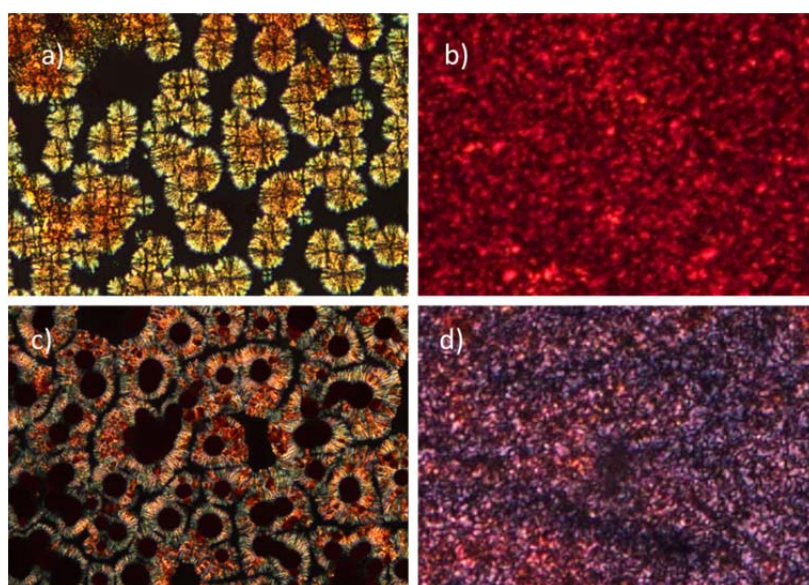


Figura 4.4. Textura observada por MOP después de llevar la muestra desde el estado fundido a temperatura ambiente de los derivados a) **92**, b) **93** después de 24h, c) **94** después de 24h y d) **95** después de 24h.

En el DSC (Anexo A.4.3) de estos derivados (compuestos **93-95**) en el primer ciclo de calentamiento se observa un pico de fusión a 45 °C ($\Delta H = 36,3$ kJ/mol), 72 °C ($\Delta H = 33,2$ kJ/mol) y 54 °C ($\Delta H = 19,8$ kJ/mol), respectivamente, coincidiendo estas

temperaturas con las observadas al MOP, no observándose ninguna transición en el ciclo de enfriamiento de acuerdo con las observaciones anteriores.

Con el fin de determinar cómo se organizan las moléculas en los distintos materiales se registran los patrones de DRX. Todos los difractogramas, muestran una serie de picos agudos.

Los difractogramas de **92**, **93** y **95** muestran un patrón de rayos X compatible con una organización laminar. Estos, están caracterizados por un pico intenso a ángulos bajos a $2\theta = 2,77^\circ$ ($d = 31,8 \text{ \AA}$), $2,93^\circ$ ($d = 30,1 \text{ \AA}$) y $3,06^\circ$ ($d = 28,8 \text{ \AA}$), respectivamente (Figura 4.5).

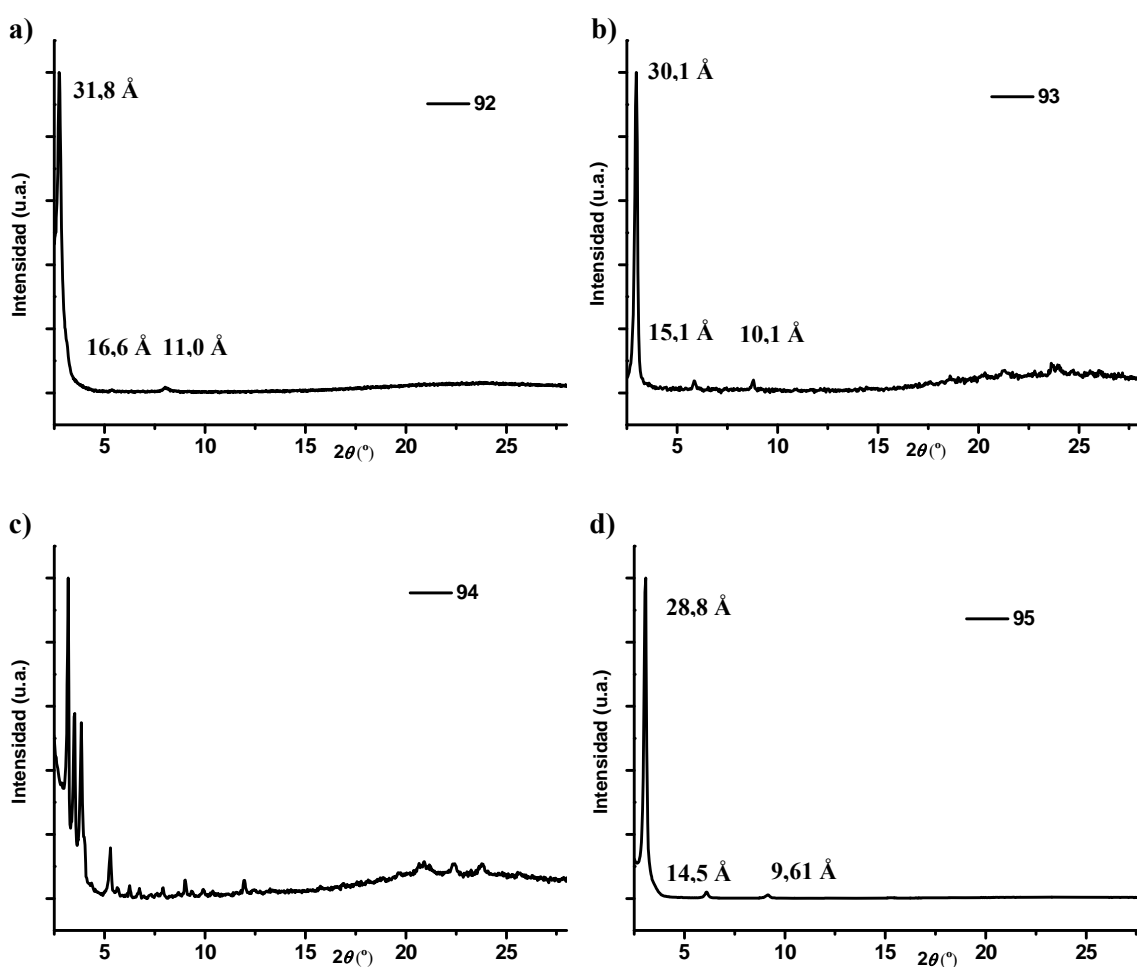


Figura 4.5. Representación XY del diagrama de rayos X de los derivados a) **92**, b) **93**, c) **94** y d) **95** a temperatura ambiente.

Además en los 3 casos, se observan picos menos intensos que pueden indexarse como los planos (200) y (300), y asignarse al 2^o y 3^{er} orden de difracción del espaciado interlaminar. Si bien estos difractogramas podrían corresponder a organizaciones columnares laminares, la falta de fluidez de las muestras son indicativas de fases cristalinas altamente alineadas.

4.4. Síntesis de nuevos derivados de diazatruxenona funcionalizados con grupos de diferente naturaleza electrónica en la periferia

Como hemos visto en el apartado anterior, la incorporación en la periferia de dos cadenas alquílicas no es suficiente para inducir mesomorfismo en esta nueva plataforma discótica. Tal como se mostró en la introducción, la funcionalización del triindol en la periferia con grupos dadores de electrones (aumentando así la densidad electrónica del sistema π -conjugado),⁵⁰ es posible inducir la formación de fases columnares hexagonales. Con esos precedentes nos hemos planteado, como estrategia alternativa, la funcionalización de la diazatruxenona con grupos de diferente naturaleza electrónica (Figura 4.10), con el fin de determinar si en esta plataforma es posible también inducir la formación de mesofases mediante factores electrónicos.

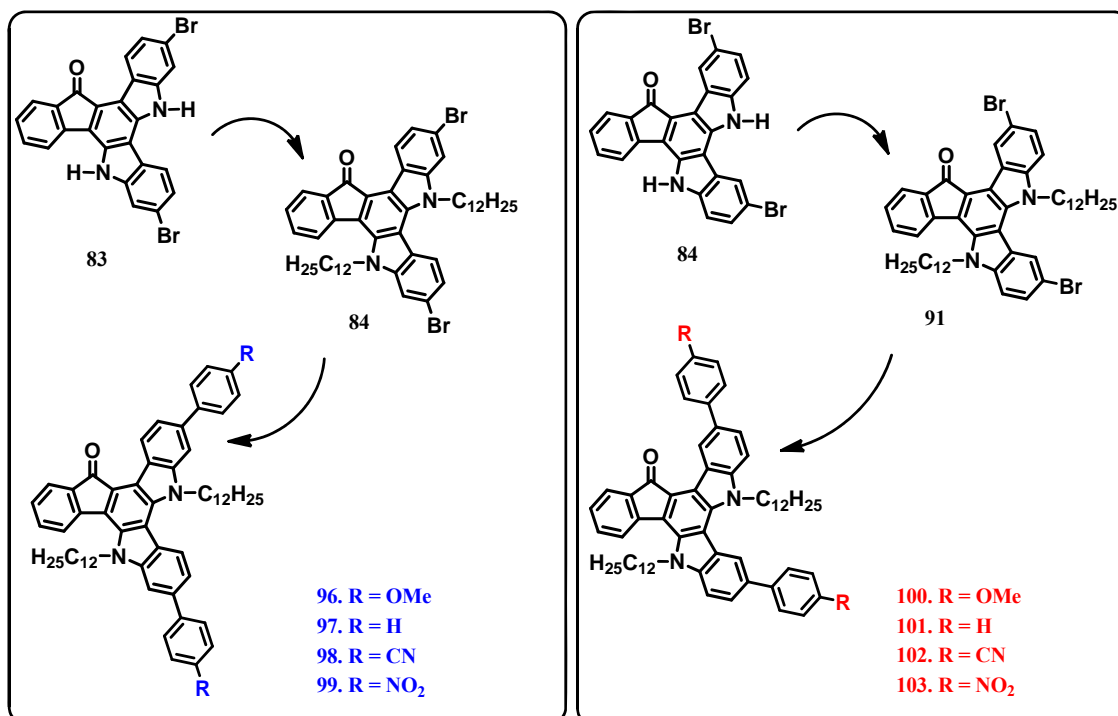
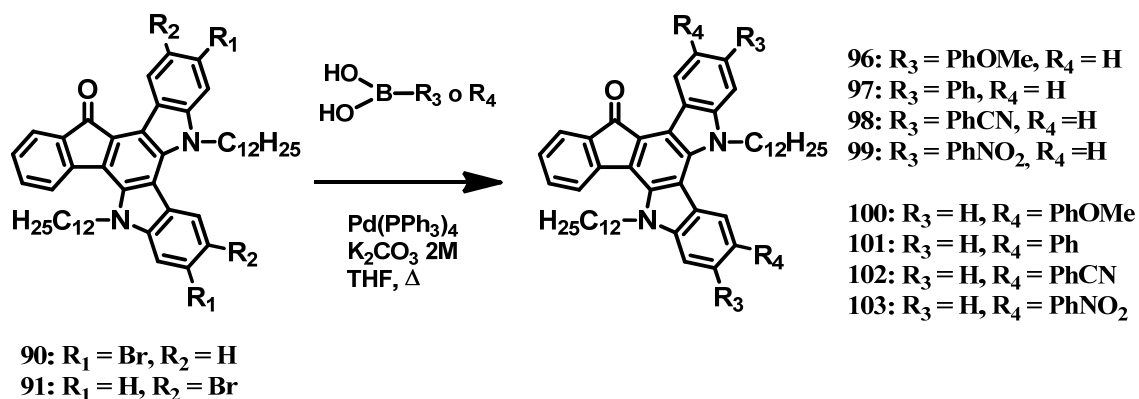


Figura 4.10. Estructura esquemática de los derivados de diazatruxenona disustituidos en la periferia en las posiciones 2,7 y 3,8 con grupos de diferente naturaleza electrónica.

La obtención de esta nueva familia de derivados (Figura 4.10) nuevamente, se llevó a cabo mediante acoplamientos Suzuki con el ácido borónico correspondiente, usando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, una solución 2M de K_2CO_3 como base y THF como disolvente (Esquema 4.3).



Esquema 4.10. Esquema sintético general de los derivados funcionalizados con grupos de diferente naturaleza electrónica.

La estructura de todos estos nuevos compuestos fue confirmada mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y, espectrometría de masas exactas (véase experimental y anexos A.1)

4.5. Estudio de sus propiedades ópticas y redox

La funcionalización en la periferia con grupos de diferente naturaleza electrónica tuvo un claro impacto en las propiedades electrónicas de esta nueva plataforma independientemente de la naturaleza del mismo tal como se pudo determinar mediante espectroscopía de UV-visible y voltametría cíclica.

La figura 4.11 compara los espectros de absorción de los derivados 2,7 (a) y 3,8 (b) realizados en disolución de CH_2Cl_2 a una concentración de 10^{-5} M. A efectos comparativos se ha añadido el espectro de absorción de **89** para facilitar el estudio UV-vis de los derivados estudiados. En la tabla 4.4 se recoge la longitud de onda de la absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$) en nm, el coeficiente de extinción molar (ϵ) para los distintos derivados y el borde de absorción óptico medido en el onset ($E_g^{\text{onset, opt}}$) en eV.

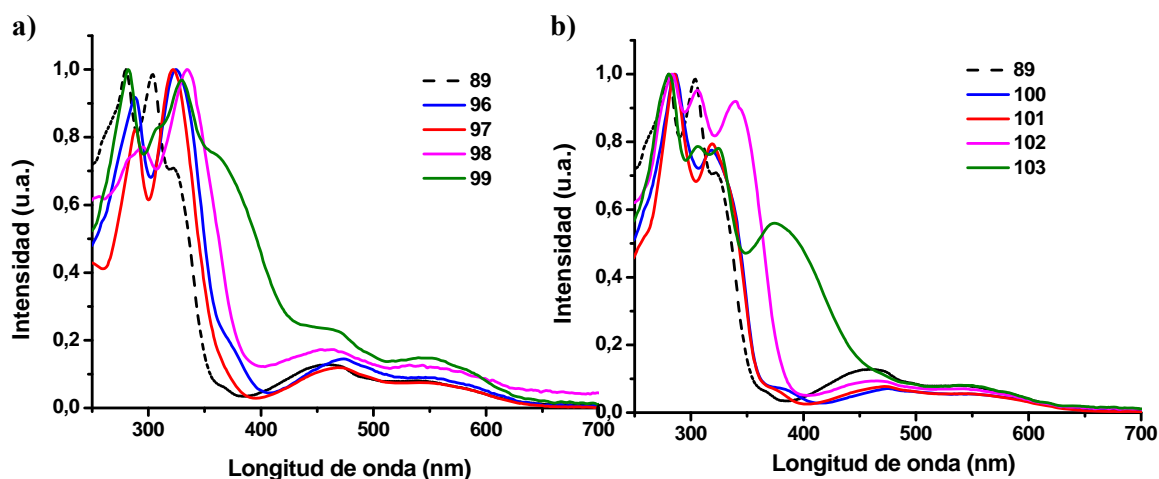


Figura 4.11. Espectro de UV-vis de los derivados a) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **96** (azul), **97** (rojo), **98** (verde), **99** (magenta) y b) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **100** (azul), **101** (rojo), **102** (verde) y **103** (magenta), en CH_2Cl_2 $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

De manera general la funcionalización en la periferia en las posiciones 2,7 (Figura 4.11a) y 3,8 (Figura 4.11b) produce un ligero desplazamiento batocrómico y un ensanchamiento moderado de los espectros, que de nuevo están caracterizados por una serie de bandas de alta energía y dos bandas adicionales menos intensas en torno a 472 y 546 nm asociadas a procesos de transferencia de carga intramolecular. Sin embargo el borde de absorción óptico estimado a partir del onset no varía en relación a la plataforma sin funcionalización periférica **89** (1,93 eV).

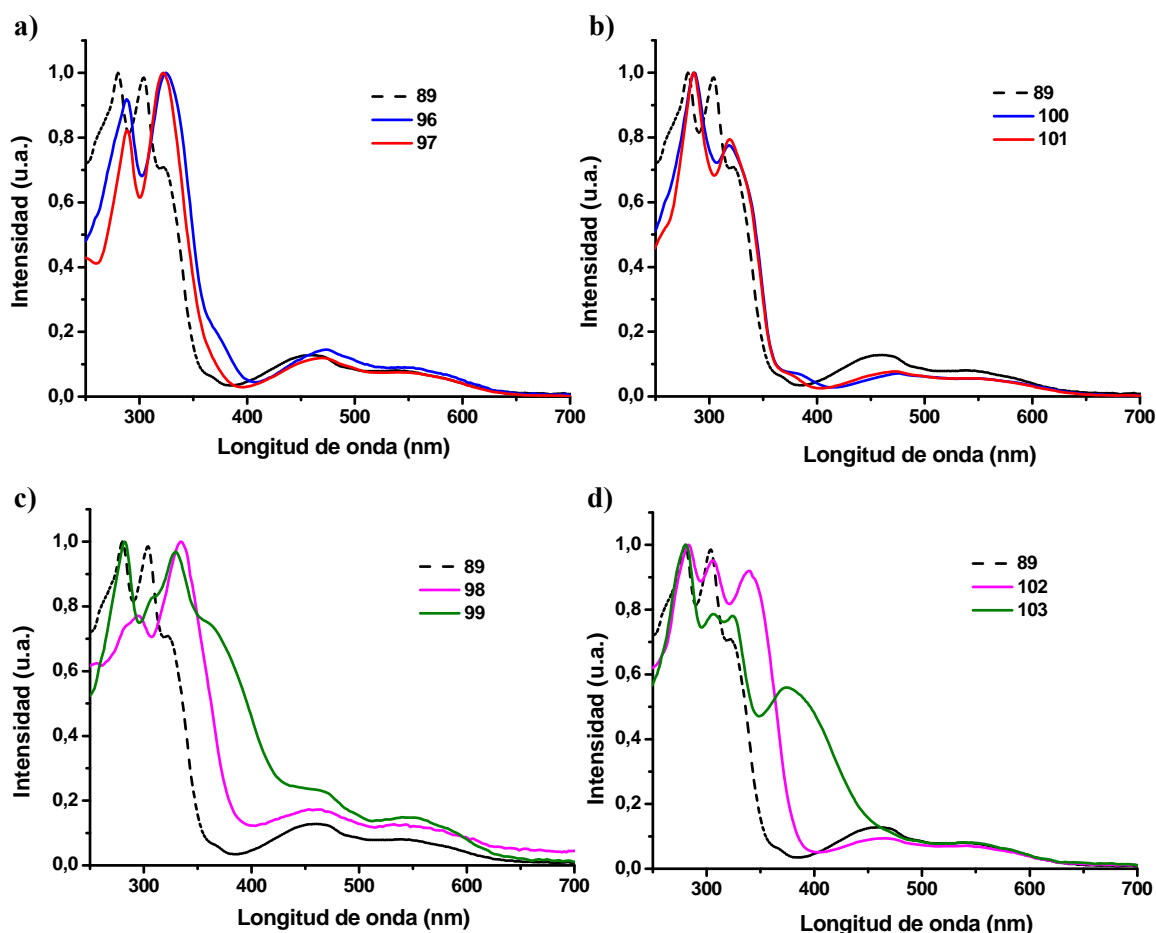


Figura 4.12. Espectro de UV-vis de los derivados a) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **96** (azul), **97** (rojo), b) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **100** (azul), **101** (rojo), c) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **98** (magenta), **99** (verde) y d) **89** (línea discontinua negra) como referencia, **102** (magenta) y **103** (verde), en CH_2Cl_2 $c = 1 \times 10^{-5}$ M.

La naturaleza electrónica de los sustituyentes, tiene una influencia notable en la forma de los espectros. Si bien la incorporación de grupos dadores de electrones no muestra cambios significativos en las bandas de absorción (Figura 4.12a y b), los grupos aceptores de electrones (Figura 4.12c y d) dan lugar a la aparición de una nueva banda intensa en torno a 335 nm para los cianofenil derivados (compuestos **98** y **102**) y a 360 nm para los derivados funcionalizados con grupos nitrofenilo (compuestos **99** y **103**). Esta nueva banda (más definida en los isómeros funcionalizados en las posiciones 3,8) está relacionada probablemente con nuevos tránsitos electrónicos con carácter de transferencia de carga.

Tabla 4.4. Valores de λ (nm) en el máximo de absorción y valores del borde de absorción óptico calculado en el onset (eV) de los distintos derivados en disolución.

Compuesto	R ₃	R ₄	$\lambda_{\text{máx}}$, (log ϵ)	$E_g^{\text{onset, opt}}$
89	H	H	280 (4,63), 303 (4,63), 324 (4,49), 459 (3,74), 546 (3,52)	1,93
96	OCH ₃	H	289 (4,56), 324 (4,60), 473 (3,76), 560 (3,53)	1,91
97	Ph	H	289 (4,85), 322 (4,94), 470 (4,03), 564 (3,80)	1,91
98	CN	H	282 (4,87), 295 (4,89), 334 (4,98), 459 (4,44), 559 (4,36)	1,91
99	NO ₂	H	282 (4,67), 329 (4,66), 362 (4,54), 468 (4,00), 551 (3,80)	1,91
18	H	OCH ₃	286 (4,93), 318 (4,82), 384 (3,76), 474 (3,77), 566 (3,62)	1,91
101	H	Ph	285 (4,92), 319 (4,82), 474 (3,80), 566 (3,61)	1,91
102	H	CN	283 (4,84), 306 (4,82), 339 (4,80), 463 (3,80), 555 (3,65)	1,91
103	H	NO ₂	281 (4,77), 306 (4,67), 324 (4,66), 376 (4,52), 560 (3,66)	1,91

De este estudio se concluye que el efecto de la funcionalización de la plataforma con grupos de diferente naturaleza electrónica en estos derivados, se traduce en un desplazamiento batocrómico del espectro, siendo este efecto más notable en los derivados sustituidos en las posiciones 2,7. Sin embargo, no se aprecian cambios en el valor estimado del gap HOMO-LUMO,

El cambio en las propiedades electrónicas se observa también en los experimentos de voltametría cíclica en función de la naturaleza electrónica del grupo. Estos experimentos se llevan a cabo en las mismas condiciones ya descritas y nuevamente todos los derivados presentan un carácter electroquímico anfótero (Figura 4.13a y 4.13b).

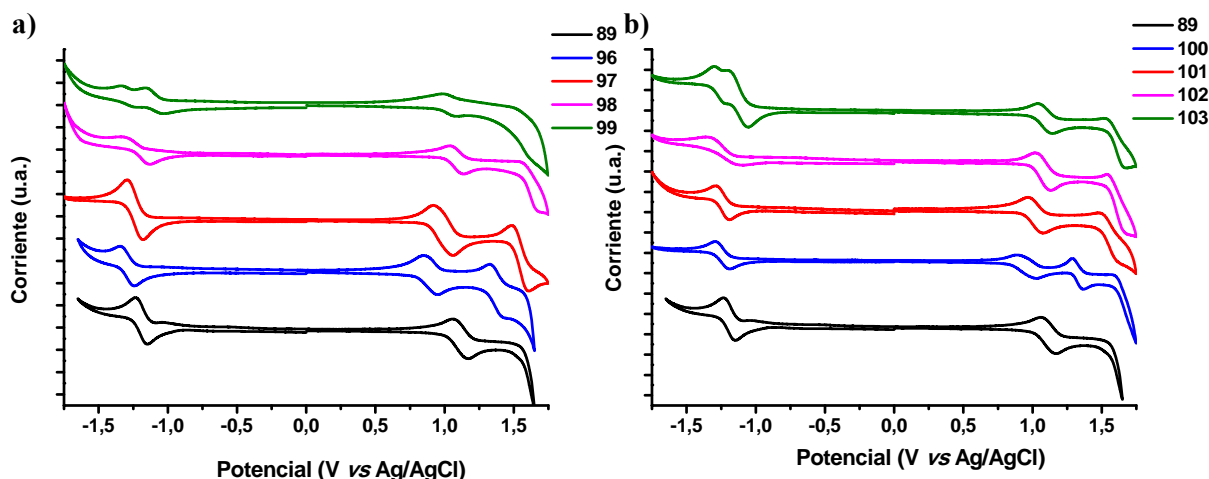


Figura 4.13. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M de los derivados a) **89** (línea negra) como referencia, **96** (azul), **97** (rojo), **98** (magenta), **99** (verde) y b) **89** (línea negra) como referencia, **100** (azul), **101** (rojo), **102** (magenta) y **103** (verde) a una velocidad de 100 mVs⁻¹ en CH₂Cl₂/0.1 M TBAPF₆ medidas versus Ag/AgCl.

Todos los compuestos se pueden oxidar y reducir fácil y reversiblemente en la ventana accesible del CH₂Cl₂ usado como disolvente. Sin embargo, la naturaleza electrónica de los sustituyentes influye significativamente en los potenciales redox (Figura 4.14a y 4.14b).

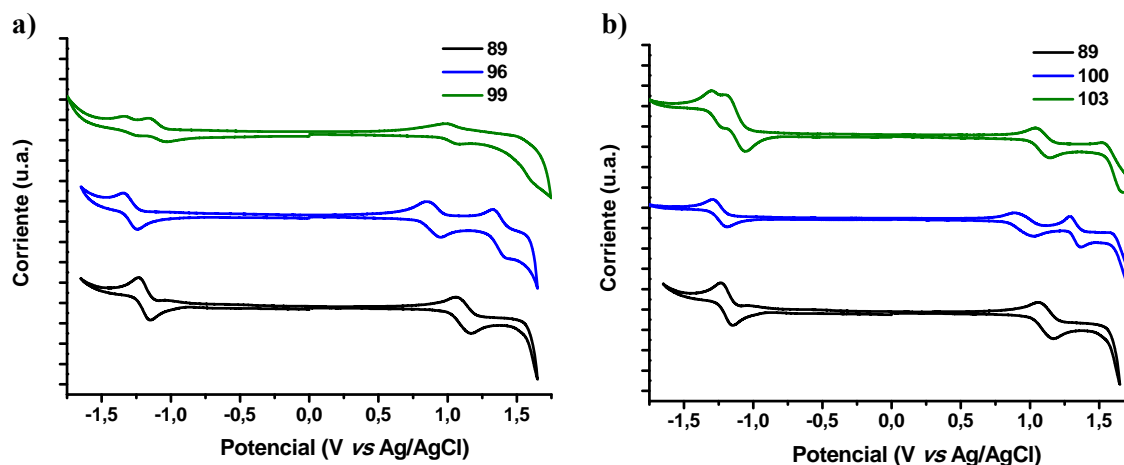


Figura 4.14. VC a $c = 1 \times 10^{-3}$ M de los derivados a) **89** (línea negra) como referencia, **96** (azul), **99** (verde) y b) **89** (línea negra) como referencia, **100** (azul) y **103** (verde) a una velocidad de 100 mVs⁻¹ en CH₂Cl₂/0.1 M TBAPF₆ medidas versus Ag/AgCl.

Las diferencias más notables se observan en los derivados sustituidos con grupos fuertemente dadores (OMe) y aceptores (NO₂) de electrones, que se oxidan y reducen respectivamente con más facilidad que su análogo no sustituido **89**.

Los derivados con grupos metoxifenilo (compuestos **96** y **100**) muestran dos procesos de oxidación reversibles y consecutivos, siendo estos potenciales medios en torno a 0,91 y 1,38 V versus Ag/AgCl; mientras que el potencial de reducción no se ve afectado (-1,26 V). Por el contrario los derivados con grupos nitrofenilo (compuestos **99** y **103**) muestran un proceso de oxidación reversible y dos procesos de reducción, encontrándose el primer potencial de oxidación desplazado a valores ligeramente más positivos. Por lo tanto, los derivados **99** y **103** muestran un proceso de oxidación reversible en torno a 1,02 y 1,04 V respectivamente, y dos procesos de reducción cuasi reversibles a -1,03 y -1,28 V para **99** y -1,13 y -1,27 V para **103**. El resto de derivados muestran sólo un proceso de oxidación y de reducción, en la ventana accesible del disolvente, independientemente de la sustitución en la periferia.

En un intento de racionalizar los resultados obtenidos se ha realizado un estudio computacional de los orbitales HOMO y LUMO de los derivados **96** y **99**, los cuales indican: (1) una ligera desestabilización del orbital HOMO tras la inserción de grupos OCH₃ dadores de electrones mientras que la energía del orbital LUMO está poco afectada y, (2) un orbital LUMO fuertemente estabilizado y una moderada estabilización del orbital HOMO tras la inserción de grupos NO₂ que retiran electrones (Figura 4.15)

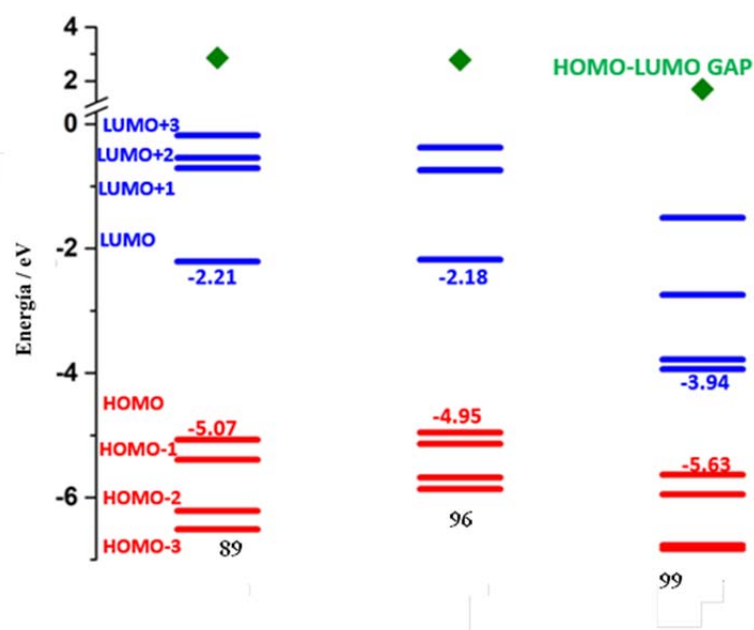


Figura 4.15. Energías en eV de los orbitales moleculares calculadas por DFT (B3LYP / 6-31G) para los derivados **89**, **96** y **99**.

En la tabla 4.5 se recogen los valores obtenidos para los orbitales frontera HOMO y LUMO, los valores del primer potencial de oxidación y reducción y el borde de absorción calculado a partir de la diferencia de energía entre los orbitales moleculares (HOMO y LUMO) de los nuevos derivados sintetizados.

Tabla 4.5. Valores calculados del primer potencial de oxidación y reducción en V, energía del nivel HOMO y LUMO en eV y, valor de E_g en eV de los derivados estudiados en disolución.

Compuesto	R ₃	R ₄	E _{ox}	HOMO	E _{red}	LUMO	E_g	$E_g^{onset, opt}$
89	H	H	0,99	-5,35	-1,26	-3,10	2,25	1,93
96	OCH ₃	H	0,90, 1,38	-5,26	-1,26	-3,11	2,15	1,91
97	Ph	H	1,00	-5,36	-1,26	-3,10	2,26	1,91
98	CN	H	1,07	-5,43	-1,22	-3,14	2,29	1,91
99	NO ₂	H	1,02	-5,38	-1,03, -1,28	-3,31	2,07	1,91
100	H	OCH ₃	0,92, 1,38	-5,28	-1,27	-3,09	2,19	1,91
101	H	Ph	0,99	-5,35	-1,24	-3,12	2,23	1,91
102	H	CN	1,08	-5,44	-1,22	-3,14	2,30	1,91
21	H	NO ₂	1,04	-5,40	-1,01, -1,27	-3,35	2,05	1,91

Sin embargo la isomería de posición no produce diferencias apreciables en los potenciales de oxidación ni de reducción ni en los valores calculados de los orbitales HOMO y LUMO.

A la vista de los resultados obtenidos del estudio de sus propiedades electrónicas tanto de forma experimental como teórica podemos concluir que al variar la naturaleza electrónica de los grupos periféricos conectados, es posible ajustar las propiedades ópticas y redox de la diazatruxenona.

4.6. Estudio de sus propiedades mesomórficas

Con el fin de determinar si en esta plataforma es posible la inducción de mesomorfismo mediante factores electrónicos, tal como se demostró anteriormente en el triindol, se estudiaron las propiedades térmicas de los nuevos derivados de las diazatruxenonas **96-103**.

El comportamiento cristal líquido de esta nueva familia de derivados se estudió mediante análisis térmico diferencial (DSC), microscopía óptica con luz polarizada (MOP) y difracción de rayos X (DRX). Inicialmente, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) para determinar la estabilidad térmica de los compuestos. Este análisis muestra que todos ellos son estables a temperaturas superiores al intervalo de estudio, determinado inicialmente por MOP (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Temperaturas de líquido isotrópico y de descomposición de los derivados estudiados.

Compuesto	R ₃	R ₄	T ^a L.I. ^a (°C)	T ^a Descomposición ^c (°C)
96	OCH ₃	H	110	425
97	Ph	H	65	413
98	CN	H	150	275
99	NO ₂	H	160	385
100	H	OCH ₃	115	390
101	H	Ph	90	380
102	H	CN	155	395
103	H	NO ₂	160	345

^a Temperatura de paso a líquido isotrópico observada por MOP, el criterio elegido es que no se observa nada a través del microscopio con polarizadores cruzados.

^b Temperatura de fusión determinada en el primer ciclo de calentamiento a 10 °C/min mediante DSC.

^c Temperatura a la que la pérdida de peso es > 5% determinado por análisis termogravimétrico.

Los distintos materiales sintetizados se han sometido a procesos de calentamiento (10 °C/min) y observación en un microscopio óptico equipado con polarizadores cruzados y una cámara termostatzada. Todos los derivados se presentan como sólidos cristalinos a temperatura ambiente.

Los derivados sustituidos en la periferia con grupos metoxifenilo y fenilo (compuesto **96-97** y **100-101**) funden a temperaturas cercanas 100 °C y al enfriar van perdiendo fluidez lentamente no mostrando ninguna birrefringencia al observarlos entre polarizadores cruzados. Sin embargo, en todos los casos si se observa la aparición de texturas birrefringentes al cabo de un tiempo (Figura 4.16).

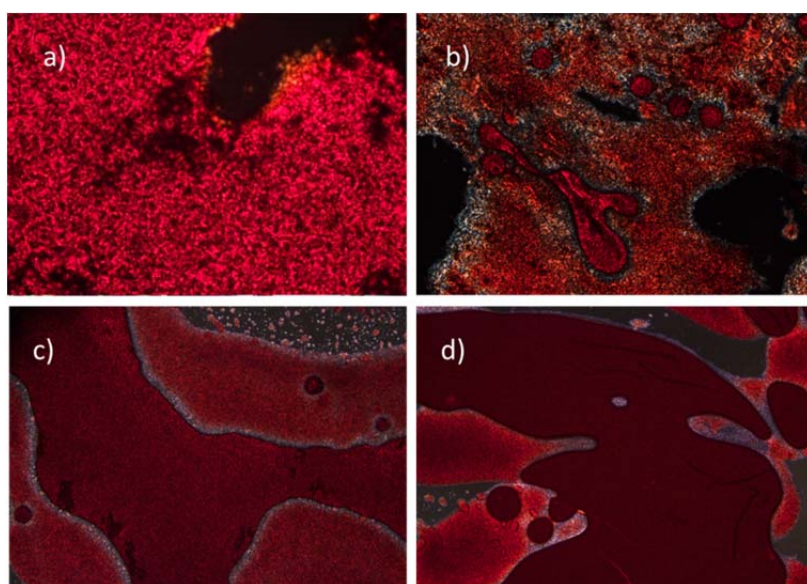


Figura 4.16. Textura observada por MOP después de llevar la muestra desde el estado fundido a temperatura ambiente de los derivados a) **96**, b) **97**, c) **100** y d) **101** después de 24h.

El estudio por DSC (Anexos A.4.3) confirma las temperaturas de fusión observadas al MOP. En el primer ciclo de calentamiento (10 °C/min) se observan picos de fusión a 102 °C ($\Delta H = 27,3$ kJ/mol) y 116 °C ($\Delta H = 19,7$ kJ/mol) para los derivados **96** y **100** y a 60 °C ($\Delta H = 12,6$ kJ/mol) y 86 °C ($\Delta H = 22,8$ kJ/mol) para los derivados **97** y **101**. En el primer ciclo de enfriamiento (10 °C/min) se observan picos exotérmicos a 47 °C ($\Delta H = 19,5$ kJ/mol) para **96** y a 71 °C ($\Delta H = 0,95$ kJ/mol) para **100**. Esta última transición no se ha podido apreciar en el estudio de microscopía óptica. En los DSCs de los derivados **97** y **101** no se observa ninguna transición de acuerdo con lo observado en el MOP.

El estudio mediante DRX a temperatura ambiente de estos derivados (compuesto **96-97** y **100-101**) muestra difractogramas típicos de sólidos cristalinos con una serie de

picos agudos y definidos, que junto con la falta de fluidez de la muestra es indicativo de cristalinidad (Figura 4.17).

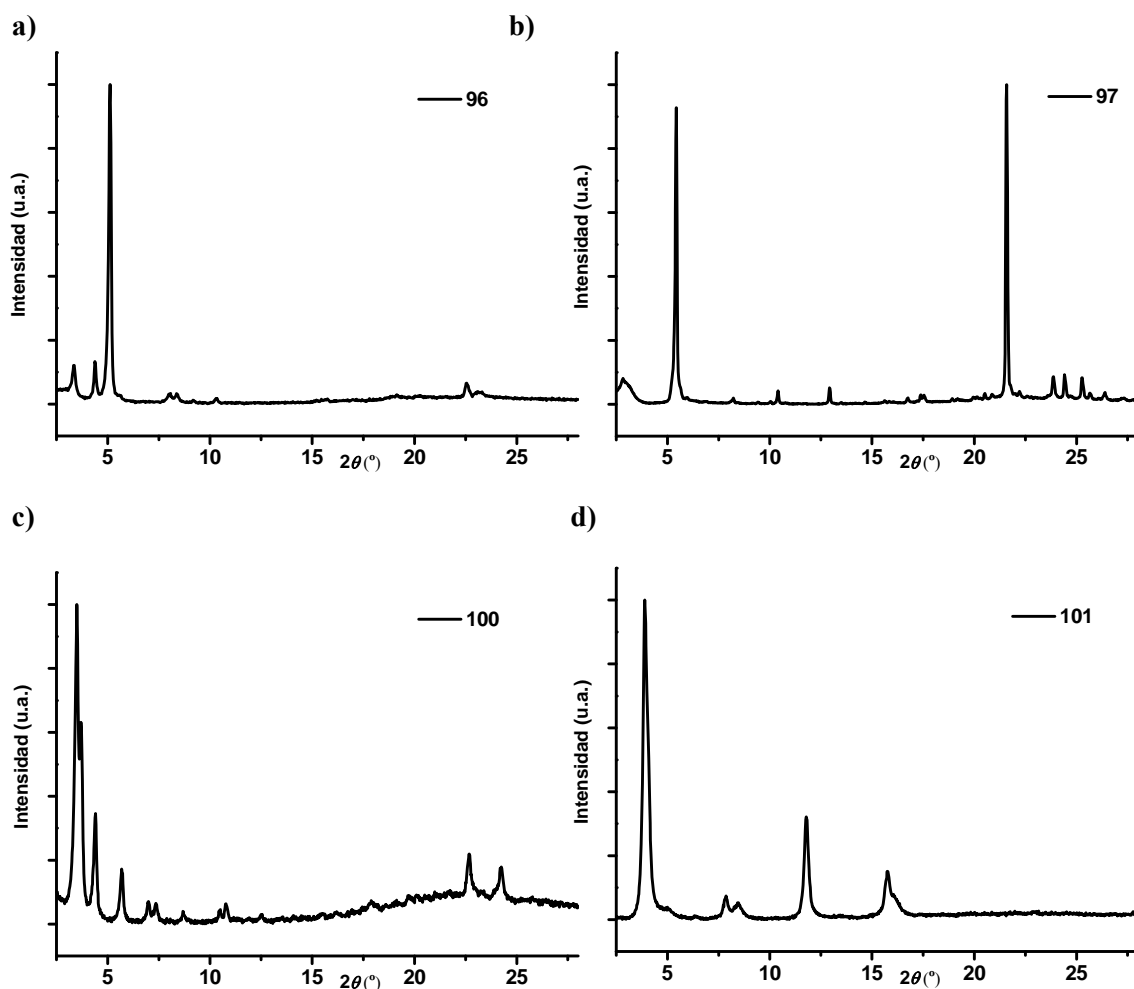


Figura 4.17. Representación XY del difractograma de rayos X de los derivados a) **96**, b) **97**, c) **100** y d) **103**.

Los derivados funcionalizados en la periferia con grupos aceptores de electrones (compuesto **98-99** y **102-103**) funden a temperaturas significativamente más altas (cercanas a 150 °C). En el proceso de enfriamiento estos derivados muestran rangos de temperaturas en las que existe birrefringencia y fluidez, características típicas de las mesofases líquido-cristalinas, si bien las texturas observadas de estos materiales no son las típicas de mesofases columnares.

En la figura 4.18 se puede observar las texturas observadas al MOP entre polarizadores cruzados de los distintos derivados estudiados.

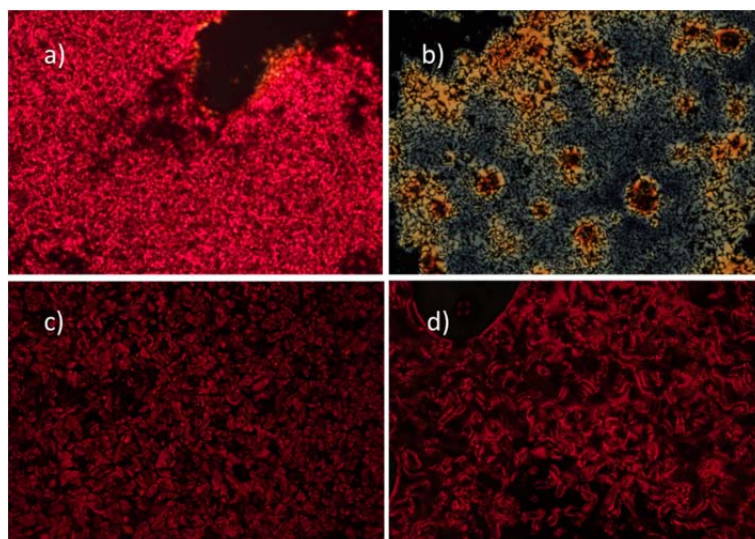


Figura 4.18. a) Textura observada por MOP de los derivados a) **99** a 130 °C, b) **103** a 120 °C, c) **98** a 130 °C y d) **102** a 103 °C.

En el calentamiento (10 °C/min), los DSC para los derivados con grupos nitrofenilo son muy complejos mostrando tanto picos exotérmicos (asociados a procesos de cristalización fría) y endotérmicos (asociados a transformaciones polimórficas y a procesos de fusión). En el primer ciclo de enfriamiento (10 °C/min) se observan dos transiciones de baja energía a 148 °C ($\Delta H = 1,03$ kJ/mol) y a 45 °C ($\Delta H = 2,28$ kJ/mol) para el derivado **99** y a 132 °C ($\Delta H = 1,37$ kJ/mol) y 110 °C ($\Delta H = 1,94$ kJ/mol) para el derivado **103**. Estas temperaturas están de acuerdo con las observadas para las transiciones líquido isotrópico-mesofase y mesofase-cristal determinadas por MOP.

Los termogramas de los isómeros funcionalizados con grupos cianofenilo, muestran diferencias más significativas entre ellos. En el primer ciclo de calentamiento (10 °C/min) el derivado **98**, 2,7-sustituido, muestra varios picos endotérmicos (asociados a transformaciones polimórficas y a procesos de fusión) mientras que en el primer ciclo de enfriamiento (10 °C/min) se observan dos transiciones de baja energía a 127 °C ($\Delta H = 0,83$ kJ/mol) y a 24 °C ($\Delta H = 0,62$ kJ/mol) asociadas a transiciones líquido isotrópico-mesofase y mesofase-cristal como se pudo confirmar por MOP.

En contraste el derivado 3,8-sustituido, **102**, muestra tanto en el calentamiento como en el enfriamiento dos transiciones de baja energía a 24 °C ($\Delta H = 1,11$ kJ/mol) y a 112 °C ($\Delta H = 2,61$ kJ/mol), en el calentamiento y a 96 °C ($\Delta H = 1,97$ kJ/mol) y a 16 °C ($\Delta H = 0,60$ kJ/mol), en el enfriamiento sugiriendo la existencia de una mesofase enantiotropa como se pudo confirmar por MOP.

Las propiedades térmicas de los derivados estudiados se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Propiedades mesomórficas y temperaturas de transición (°C) de los derivados estudiados.

Compuesto	Transición de fase (°C) [KJ mol ⁻¹] ^a
98	Col _r 117 ^b (1,07) - 37 ^b (0,62) C
99	Col _r 148 ^b (1,03) - 45 ^b (2,28) C
102	Col _{ho} 96 ^b (1,97) - 16 ^b (0,60) C
103	Col _h 132 ^b (1,37) - 110 ^b (1,94) C

^a Datos obtenidos del primer ciclo de enfriamiento a 10 °C/min mediante DSC. ^b Temperatura de transición determinadas por análisis térmico diferencial. C, sólido; Col_r, Columnar rectangular; Col_h, columnar hexagonal; Col_{ho} columnar hexagonal ordenada.

Con el fin de caracterizar las mesofases se llevó a cabo un estudio por difracción de rayos X. Para ello las muestras depositadas sobre un sustrato se llevaron a la temperatura de fusión y se dejaron enfriar a la temperatura de mesofase, manteniéndose en esta temperatura durante 1 hora, tras lo cual se llevaron rápidamente a -18 °C con el fin de congelar las mesofases.

El estudio mediante difracción de rayos X, muestra difractogramas típicos de organizaciones columnares.

El derivado **99** muestra picos de difracción en la región de bajos ángulos a $2\theta = 2,25^\circ$ y $4,48^\circ$, con una relación entre ellos de 1:2 y que pueden ser indexados como los planos (010) y (100), de una estructura columnar rectangular con parámetros de celdilla $a = 19,70 \text{ \AA}$ y $b = 39,22 \text{ \AA}$. Además es posible distinguir un pico de difracción en la región de altos ángulos a $2\theta = 23,4^\circ$, que corresponde con una distancia de $3,80 \text{ \AA}$, distancia típica de apilamiento $\pi \cdots \pi$ (Figura 4.19).

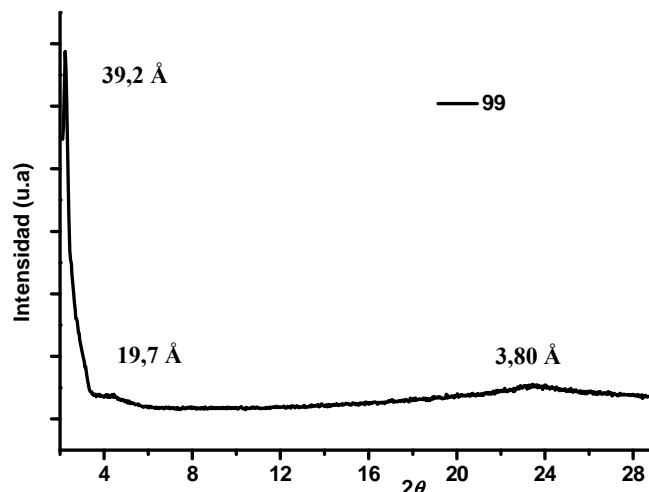


Figura 4.19. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **99**.

El derivado **103** muestra un pico muy intenso y otros de menor intensidad en la región de bajos ángulos ($2\theta = 5,24^\circ$, $9,04^\circ$ y $10,4^\circ$), que corresponden a espaciados recíprocos en la relación $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$. Estos máximos pueden ser asignados a las reflexiones (100), (110) y (200) de una red bidimensional hexagonal, siendo el parámetro de red $a = 19,62 \text{ \AA}$. En la región de altos ángulos se aprecia un halo difuso que corresponde a correlaciones de corto alcance entre las cadenas alifáticas en estado de desorden conformacional (Figura 4.20). No se observa ningún pico asignable a una periodicidad de stacking.

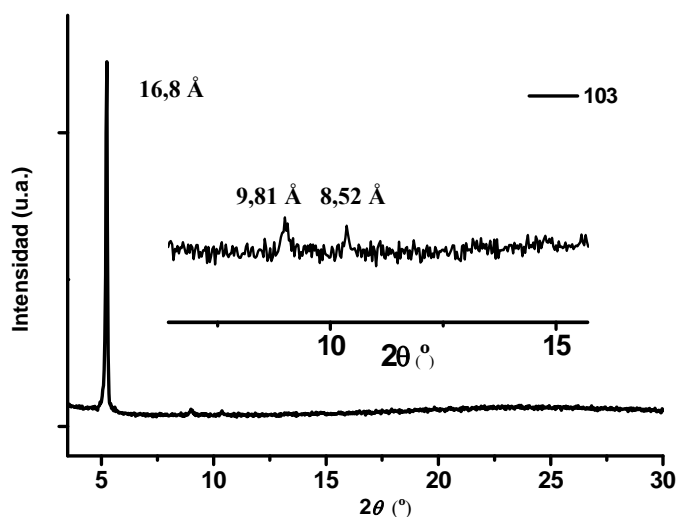


Figura 4.20. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **103**. Se ha añadido una ampliación para apreciar mejor los picos de baja intensidad, asignando las distancias correspondientes a cada uno de ellos.

El derivado **16** muestra en la región de bajos ángulos dos picos de intensidad media a $2\theta = 4,00^\circ$ y $4,26^\circ$, que pueden ser indexados como (200) y (110) de una red rectangular con parámetros de celdilla $a = 44,13 \text{ \AA}$ y $b = 23,46 \text{ \AA}$. Cabe destacar en la región de altos ángulos un pico de intenso a $23,3^\circ$ ($d = 3,81 \text{ \AA}$) asociado a una periodicidad intracolumnar. La alta relación de intensidad de este máximo, frente a las observadas a bajos ángulos, sugiere una disposición homeotrópica de las columnas sobre el sustrato (Figura 4.21).

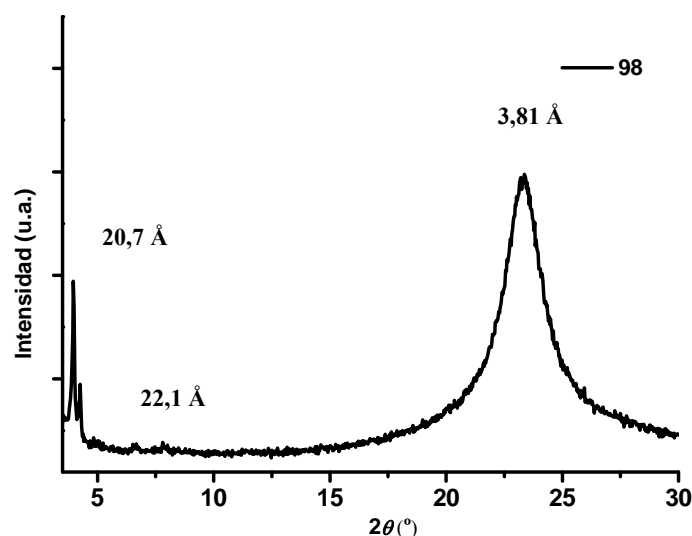


Figura 4.21. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **98**.

Como se mostró anteriormente el derivado **102** a temperatura ambiente ya es cristal líquido por lo que se realizó el estudio de difracción tanto a temperatura ambiente como tras el tratamiento térmico descrito anteriormente. El patrón de rayos X a temperatura ambiente, muestra a bajos ángulos un pico muy intenso ($2\theta = 5,06^\circ$) y otros dos menos intensos ($2\theta = 8,65^\circ$ y $10,1^\circ$), que corresponden a espaciados recíprocos $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}$. Estos pueden ser asignados a las reflexiones (100), (110) y (200) de una red bidimensional hexagonal con parámetro de red $a = 19,9 \text{ \AA}$ (Figura 4.22). A ángulos altos no se observa ningún pico asignable a una periodicidad de stacking.

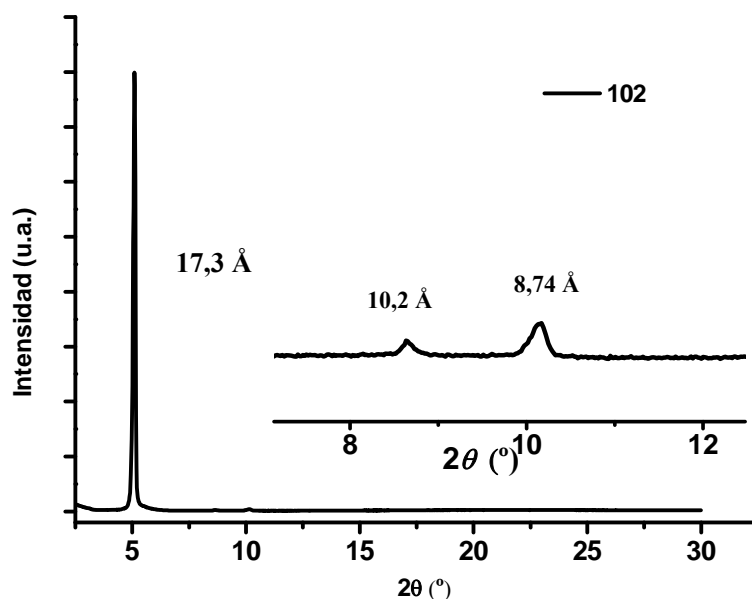


Figura 4.22. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **102**.

Tras el tratamiento térmico, se obtiene un difractograma (Figura 4.23) en el cual la posición de los picos no varía, si bien disminuye notablemente su intensidad. En este caso se observa además a $2\theta = 23,5^\circ$ ($d = 3,78 \text{ \AA}$), un pico que podemos asignar a la periodicidad intracolumnar. Este patrón de difracción sugiere una disposición del eje de las columnas perpendicular al sustrato las columnas (alineación homeotropa).

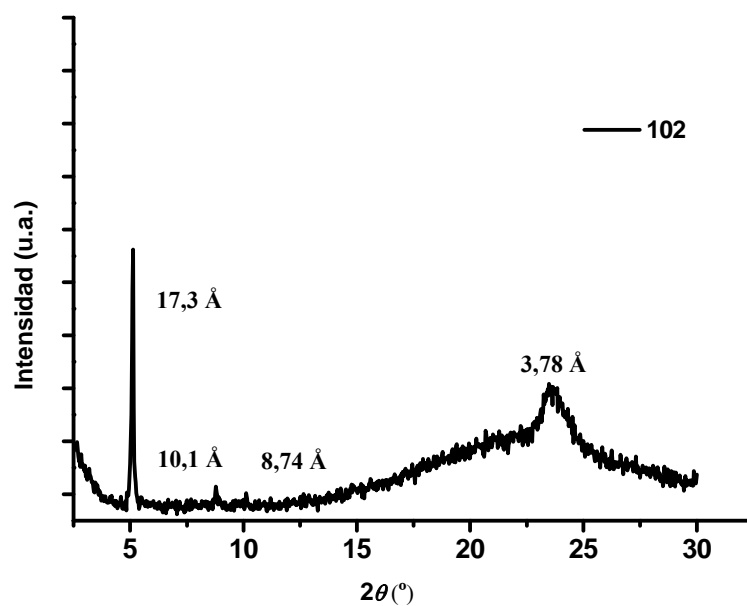


Figura 4.23. Representación XY del difractograma de rayos X del derivado **102** tras el tratamiento térmico.

En un intento de racionalizar el comportamiento cristal líquido de los derivados sustituidos con grupos aceptores de electrones, los momentos dipolares (μ_g) de los derivados **96-103**, se determinaron a partir de cálculos DFT en colaboración con la Dra. Carmen Ruiz-Delgado de la Universidad de Málaga (Figura 4.24).

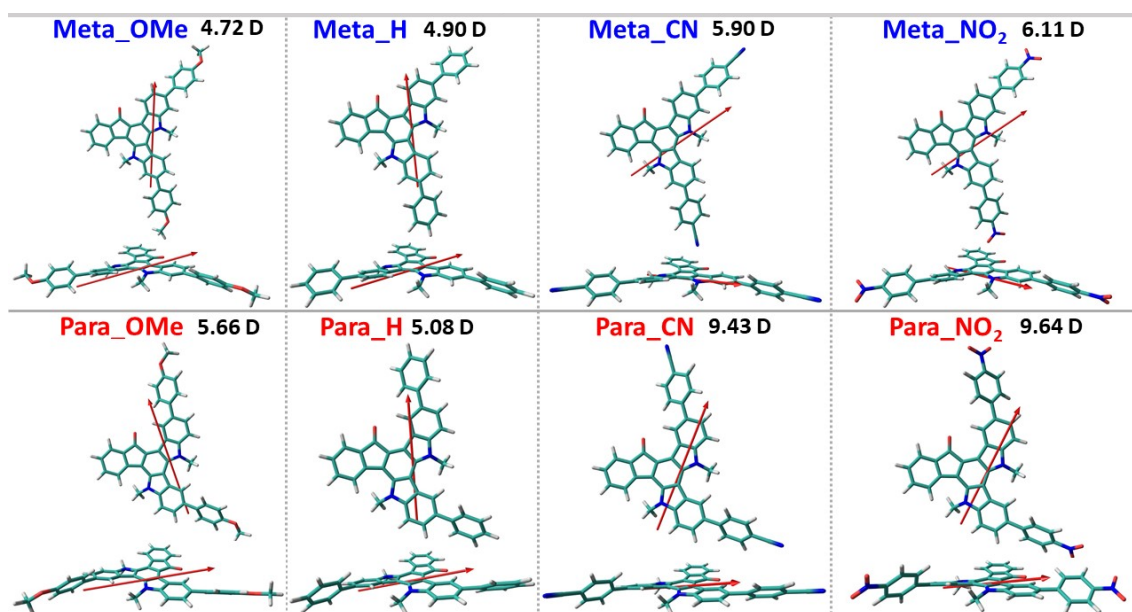


Figura 4.24. Representación del momento dipolar y valores calculados por DFT (MO62X/6-31G**) para los modelos moleculares representados.

Los derivados con grupos aceptores de electrones presentan un mayor momento dipolar como consecuencia de la mayor polarización del sistema. Esta mayor polarización contribuirá a una mayor agregación intramolecular mediante interacciones dipolo-dipolo, que probablemente favorecerá el comportamiento cristal líquido. La direccionalidad de los momentos dipolares también se ve afectada por la regioquímica de la funcionalización. Teniendo en cuenta la orientación de los dipolos se puede entender el distinto comportamiento mesomórfico, observado en función de la diferente sustitución. De hecho como se puede observar en la figura 4.25 la dimerización de dos moléculas con dipolos enfrentados daría lugar a una estructura con forma de disco, en el caso de los derivados sustituidos en posiciones 3,8,13, mientras que los derivados funcionalizados en la posición 2,7,12 presentan una forma ovalada. Esto explicaría el hecho que los derivados sustituidos en 2,7,12 formen fases columnares rectangulares, mientras que los sustituidos en 3,8,13 fases columnares hexagonales.



Figura 4.25. Representación de la geometría y momentos dipolares de los modelos representados con grupos aceptores (geometría circular) y dadores de electrones (geometría ovalada).

4.7. Conclusiones

La incorporación de dos cadenas largas en la periferia de esta nueva plataforma aromática discótica unidas a través de conectores tipo fenilo o etinilo no da lugar a la formación de cristales líquidos, sino a compuestos de naturaleza cristalina con una organización laminar. Por otro lado, la funcionalización de la plataforma de diazatruxenona con grupos dadores de electrones no da lugar a la formación de fases columnares hexagonales sin embargo, la incorporación de grupos aceptores de electrones induce la formación de mesofases columnares. Este resultado se opone a lo observado anteriormente en la molécula de triindol, en la que se observó la inducción de mesomorfismo al funcionalizar la plataforma con grupos dadores de electrones, en la que las interacciones C-H \cdots π dirigen la autoorganización del sistema y estas están favorecidas al aumentar la riqueza electrónica de la plataforma aceptora de H. El diferente comportamiento de la diazatruxenona se debe probablemente a una mayor contribución de las interacciones en esta molécula, debida a su menor simetría.

Sugiere la participación de otras interacciones en el autoensamble de esta plataforma, probablemente y considerando su carácter dador-aceptor interacciones dipolo-dipolo tengan una mayor contribución.

Los derivados funcionalizados con grupos *m*-nitrofenilo y *m*-cianofenilo se organizan en estructuras columnares rectangulares mientras que los derivados con grupos *p*-nitrofenilo y *p*-cianofenilo se organizan en estructuras columnares hexagonales. Cabe destacar que el derivado sustituido con grupos *p*-cianofenilo muestra una mesofase columnar hexagonal enantiotropa en un rango muy amplio de temperaturas y además es posible la alineación homeotropa organizándose en

estructuras columnares hexagonales ordenadas, características que convierten a este derivado en un buen candidato para su incorporación en dispositivos que requieran un canal de transporte de carga perpendicular al sustrato como en los diodos emisores de luz o en las células solares. En la actualidad se están llevando a cabo medidas de movilidad electrónica en una configuración tipo diodo, mediante la técnica SCLC en colaboración con el grupo del Prof. Golemme en la Universidad de Calabria.

Conclusiones

Las siguientes conclusiones han sido extraídas de esta tesis doctoral:

1. Se ha estudiado y demostrado cómo es posible modular las propiedades mesomórficas del triindol, no sólo mediante su funcionalización periférica, sino también a través de las posiciones nitrogenadas, obteniéndose organizaciones columnares hexagonales con un alto grado de orden y pequeñas distancias de apilamiento entre los núcleos vecinos. Se ha seleccionado al hexafenilnonil *N*-trimetil triindol y al derivado hexafenilnonil *N*-H triindol como los mejores candidatos para realizar medidas de movilidad mediante dispositivos tipo diodo. Estos compuestos presentaron valores de movilidad de 2,8 y 2,4 cm²V⁻¹s⁻¹, respectivamente. Se ha realizado un estudio paralelo de una serie de *N*-trialquil triindoles cristalinos en donde el número de átomos de carbono en las cadenas alquílicas unidas al nitrógeno ha sido variado sistemáticamente. Este estudio permite demostrar que detrás de los diferentes hábitos cristalinos y morfologías observadas, está el efecto de cómo las moléculas interactúan con las moléculas vecinas más cercanas, determinándose así la contribución de interacciones C-H... π en la generación de las diferentes superestructuras observadas.
2. Teniendo en cuenta los altos valores de movilidad determinados para el derivado hexafenilnonil *N*-trimetil triindol, se ha realizado la síntesis y el estudio de una nueva familia de derivados donde se ha reducido el número de cadenas periféricas de 6 a 3, con el fin de aumentar la relación entre la sección conductora y la sección aislante, así como la posición de las mismas. Hemos encontrado que la reducción del número de cadenas periféricas no afecta de forma significativa a sus propiedades electrónicas, sin embargo estos derivados ya no se comportan como cristales líquidos. Así mismo, se han sintetizado y estudiado una serie de derivados de *N*-trimetil triindol funcionalizados con tres cadenas conectadas al núcleo central a través de grupos de diferente naturaleza electrónica. La combinación de estudios experimentales y teóricos de sus propiedades electrónicas, demuestra cómo es posible variar los niveles HOMO-LUMO de esta plataforma, en función de la naturaleza electrónica del grupo conector.

Por otro lado, el tratamiento térmico adecuado permite obtener mesofases columnares hexagonales para los derivados con grupos aceptores de electrones y cadenas largas tanto en la periferia y/o en los nitrógenos de la plataforma. El resto de derivados, se organizan igualmente en estructuras columnares.

3. Se ha presentado una nueva molécula con forma de disco, compacta y plana, que posee elementos estructurales del triindol y la truxenona, la diazatruxenona. Esta nueva plataforma presenta un carácter electroquímico anfótero y tiende a organizarse en columnas, lo que convierte a este sistema en un buen candidato como semiconductor ambipolar.

Hemos realizado un estudio de una serie de *N*-dialquil diazatruxenona y *N*-H dibromodiazatruxenona cristalinos, confirmando la tendencia de estas moléculas a formar apilamientos columnares, así como la fuerte tendencia que tienen los grupos *N*-H a formar enlaces de hidrógeno.

4. Se han sintetizado una serie de derivados de *N*-dodecil diazatruxenona funcionalizado con dos cadenas largas en la periferia unidas a través de conectores tipo fenilo o etinilo. Esta modificación, no conduce en este caso a la obtención de cristales líquidos sino a compuestos de naturaleza cristalina con una organización laminar.

Así mismo, se han introducido en la plataforma grupos de diferente naturaleza electrónica, teniendo un claro impacto en las propiedades electrónicas. La incorporación de grupos dadores de electrones no da lugar a la formación de fases columnares hexagonales sin embargo, la incorporación de grupos aceptores de electrones induce la formación de mesofases columnares.

Experimental

MÉTODOS Y MATERIALES

Métodos

- **Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).** Los espectros de resonancia magnética nuclear se realizaron a 25 °C, exceptuando los casos en los que se especifica otra temperatura, en los espectrómetros Bruker AC-200 (200 MHz en ^1H y 50 MHz en ^{13}C) y Bruker AMX 300 (300 MHz en ^1H y 75 MHz en ^{13}C). Los desplazamientos químicos δ se cuantifican en partes por millón (ppm).

- **Espectrometría de Masas.** Los espectros de masas se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM en un espectrómetro ULTRAFLEX III (MALDI-TOF/TOF) de Bruker.

- **Electroquímica.** Las medidas de voltametría cíclica se realizaron utilizando un potenciostato Epsilon Bioanalytical Systems Inc. (BASi), en una celda de tres electrodos a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 . Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en disoluciones de diclorometano ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$), empleando como electrolito soporte una solución de tetra-n-butilamonio (TBAPF6) 0,1 M y a una velocidad de 100 mVs^{-1} . Se usó una configuración de tres electrodos que incluye: un electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia Ag/AgCl (NaCl 3 M) y un electrodo auxiliar de alambre de platino. El ferroceno se utilizó como estándar interno, y todos los potenciales se referenciaron a la pareja redox ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+).

- **Espectroscopia Ultravioleta-visible.** Los espectros de UV-visible se registraron en un espectrómetro Perkin–Elmer Lambda XLS+. Los experimentos se han realizado en una cubeta de cuarzo de paso óptico 10 mm para concentraciones de 10^{-5} M .

- **Análisis termogravimétrico.** Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM usando un equipo TGA Q500 V6.7 Build 203 en un rango de temperatura entre 25 y 800 °C en N_2 y utilizando entre 5 y 10 mg de muestra (flujo 50 mL/min).

- **Calorimetría diferencial de barrido.** Las medidas de DSC se realizaron en el Servicio Interdepartamental de Investigación de la UAM bajo atmósfera de N_2 usando

un calorímetro DISCOVERY DSC. Las muestras (5 mg) fueron depositadas en cápsulas de aluminio selladas, y calentadas a 10 °C/min hasta temperatura de fusión.

- **Difracción de rayos X.** Los patrones de difracción de rayos X de polvo se recogieron en un difractómetro Bruker-AXS d8 Advance con un detector de energía Sol-X, trabajando a 40 kV y 30 mA y emplando radiación filtrada CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Los difractogramas se registraron con un tamaño de paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de exposición de 0.5 s por paso y un rango de 2θ de $2,5\text{-}30^\circ$.

Los experimentos realizados sobre los monocristales obtenidos se llevaron a cabo utilizando un difractómetro Bruker four circle kappa, equipado con una microfuelle de radiación CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) y un detector Bruker VANTEC 500.

- **Microscopio óptico de luz polarizada.** Los estudios de MOP a diferentes temperaturas se realizaron utilizando un microscopio con polarizadores cruzados Nikon Eclipse LV 100N POL. Equipado con placa calefactora y un procesador central Linkam LINKSYS32, las fotografías fueron tomadas con una cámara digital Nikon DP12.

- **Microscopio electrónico de barrido (SEM).** Las imágenes de SEM fueron tomadas utilizando un microscopio FE-SEM FEI Nova NonaSEM 230 con un detector vCD. Las medidas se realizaron sobre muestras preparadas en película sobre sustratos de Silicio por inmersión de dicho sustrato en una disolución en la que se indujeron los agregados observados previamente.

- **Preparación de las celdas de medida para la técnica SCLC.** Las celdas utilizadas para realizar las medidas se construyen utilizando dos sustratos de vidrio con diferente conductividad. Se preparan varios electrodos litografiando un vidrio que contiene una película de óxido de indio y estaño (ITO). Una vez preparados, los electrodos de ITO se lavan varias veces mediante ultrasonidos empleando diferentes medios como detergente, agua destilada, acetona e iso-propanol, a continuación se dejan durante una noche en un horno a vacío y a 90°C para su secado. Algunos de los sustratos limpios se tratan con plasma de aire durante 5 min con el fin de aumentar la función de trabajo del ITO y rápidamente se introducen en una cámara en atmósfera de N_2 donde se preparan las celdas, aplastando los derivados a estudiar y calentándolos con el fin de reblandecerlos entre el electrodo de ITO tratado con plasma de aire que se usa como electrodo positivo y el electrodo de ITO no manipulado que se usa como

electrodo negativo. Una vez preparadas las celdas se dejan enfriar a temperatura ambiente y se sellan con una resina epoxi.

Preparación de los materiales

Los derivados *N*-alquil hexabromotriindol (compuestos **53-57**) y el resto de derivados alquilados sin sustitución en la periferia de la plataforma (compuestos **65-69**) han sido descritos previamente a este trabajo.⁷⁴

La síntesis del derivado **2,3,7,8,12,13-hexakis(4-fenilnonil)-5,10,15-tridodecil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (58)** ha sido previamente descrita con detalle.⁴⁸

2,3,7,8,12,13-hexakis(4-fenilnonil)-5,10,15-trioctil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (59)

Una mezcla de 2,3,7,8,12,13-hexabromo-5,10,15-trioctil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (0,05 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (0,39 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (0,75 mmol) y 2,5 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (0,03 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80W) con agitación durante 60 min. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆:CH₂Cl₂ (6:1), obteniéndose el producto puro **61** como una cera de color amarillo pálido (49 %).

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 8,30 (s, 3H), 7,61 (s, 3H), 7,26-7,06 (m, 12H), 7,12-7,06 (m, 12H), 4,86 (m, 6H), 2,67-2,59 (m, 12H), 2,09 (m, 6H), 1,66 (m, 12H), 1,19 (m, 102H), 0,92-0,88 (m, 27H); ¹³C- RMN (50 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm): δ 140,7, 140,2, 140,1, 139,8, 139,4, 135,8, 133,0, 130,2, 128,9, 127,8, 127,2, 123,3, 122,4, 111,6, 102,8, 47,1, 35,6, 31,9, 31,8, 31,4, 30,9, 30,3, 29,6, 29,4, 29,1, 26,7, 22,7, 14,1. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C): λ_{max} (ε) 339 (log ε = 5,11) nm; MALDI-TOF MS m/z 1895 [M⁺+H]; HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₁₃₈H₁₉₅N₃: 1894,5371, obtenido: 1894,5346.

2,3,7,8,12,13-hexakis(4-fenilnonil)-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (60)

Una mezcla de 2,3,7,8,12,13-hexabromo-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (0,05 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (0,39 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (0,75 mmol) y 2,5 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (0,03 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80W) con agitación durante 60 min. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆:CH₂Cl₂ (6:1), obteniéndose el producto puro **62** como una cera de color amarillo pálido (47 %).

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 8,31 (s, 3H), 7,61 (s, 3H) 7,25-7,16 (m, 12H), 7,10-7,04 (m, 12H), 4,94 (m, 6H), 2,61 (m, 12H), 2,11 (m, 6H), 1,64 (m, 12H), 1,31 (m, 90H) 0,89 (m, 18H), 0,77 (m, 9H); ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ ¹³C NMR (50 MHz,) δ 140,7, 140,4, 140,3, 140,2, 139,9, 139,6, 135,97, 133,2, 130,2, 128,9, 127,8, 127,3, 123,4, 122,6, 111,7, 103,0, 47,3, 35,6, 32,0, 31,6, 31,4, 30,4, 29,6, 29,4, 26,5, 22,7, 22,6, 14,2, 14,0; UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C): λ_{max} (ε) = 338 (log ε = 4,97) nm; MALDI-TOF MS m/z 1811 [M⁺+H], HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₁₃₂H₁₈₃N₃: 1810,4412, encontrada: 1810,4407.

2,3,7,8,12,13-hexakis(4-fenilnonil)-5,10,15-tributil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (61)

Una mezcla de 2,3,7,8,12,13-hexabromo-5,10,15-tributil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (0,05 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (0,39 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (0,75 mmol) y 2,5 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (0,03 mmol). La mezcla de reacción se calienta en un tubo sellado a 110 °C con agitación durante 48 h. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆:CH₂Cl₂ (4:1) obteniéndose el producto puro **63** como un sólido de color amarillo (80 %).

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,31 (s, 3H), 7,62 (s, 3H), 7,25-7,18 (m, 12H), 7,11-7,05 (m, 12H), 4,94 (m, 6H), 2,66-2,58 (m, 12H), 2,11 (m, 6H), 1,64 (m, 12H), 1,29 (m, 78H), 0,90 (m, 18H), 0,82 (t, $J = 7$ Hz, 9H). ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm): δ 140,7, 140,5, 140,3, 140,2, 139,9, 139,6, 135,9, 133,2, 130,2, 127,8, 123,5, 122,6, 111,7, 103,0, 47,2, 35,6, 31,9, 31,5, 29,6, 29,4, 29,3, 22,8, 22,7, 20,0, 14,1, 13,9; UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C): λ_{max} (ϵ) = 340 ($\log \epsilon = 4,92$) nm; MALDI-TOF MS m/z 1727 (M^+), HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{126}\text{H}_{171}\text{N}_3$: 1727,3501, encontrada: 1727,3468.

2,3,7,8,12,13-hexaquis(4-fenilnonil)-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol [3,2-a:3',2'-c]carbazol (62)

Una mezcla de 2,3,7,8,12,13-hexabromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (0,05 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (0,39 mmol) en una solución de K_2CO_3 (2M) (0,75 mmol) y 2,5 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N_2 antes y después de añadir $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,03 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80W) con agitación durante 60 min. Transcurrido el tiempo, se añade H_2O , la mezcla de reacción es extraída con CH_2Cl_2 , lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO_4 anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO_2 empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4:1), obteniéndose el producto puro **64** como una cera de color amarillo pálido (86 %).

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,49 (s, 3H), 7,56 (s, 3H), 7,23-7,17 (m, 12H), 7,10-7,06 (m, 12H), 4,48 (m, 9H), 2,62 (m, 12H), 1,64 (m, 12H), 1,30 (m, 81H), 0,9 (m, 9H); ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 141,5, 140,8, 140,5, 140,3, 139,9, 136,2, 133,0, 130,3, 130,1, 127,9, 123,8, 122,1, 111,3, 102,8, 36,2, 35,6, 31,9, 31,4, 29,6, 29,4, 22,7, 14,1; UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C): λ_{max} (ϵ) = 338 ($\log \epsilon = 4,73$) nm; MALDI-TOF MS m/z 1601 [$\text{M}^+ + \text{H}$], HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{117}\text{H}_{153}\text{N}_3$: 1601,2092, encontrada: 1601,2107.

2,3,7,8,12,13-hexakis(4-fenilnonil)-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (63)

Una mezcla de 2,3,7,8,12,13-hexabromo-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (0,05 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (0,39 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (0,75 mmol) y 2,5 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (0,03 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80W) con agitación durante 60 min. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆:CH₂Cl₂ (2,5:1), obteniéndose el producto puro **65** como una cera de color amarillo pálido (73 %).

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 8,62 (s, 3H), 8,04 (s, 3H), 7,61 (s, 3H) 7,22-7,16 (m, 12H), 7,09-7,05 (m, 12H), 2,62 (m, 12H), 1,64 (m, 12H), 1,30 (m, 81H), 0,9 (m, 9H, CH₃); ¹³C-RMN (50 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 140,6, 140,0, 139,6, 137,7, 136,3, 134,9, 133,6, 130,3, 130,2, 127,9, 127,8, 121,9, 121,1, 112,5, 101,5, 35,6, 31,9, 31,5, 31,4, 29,6, 29,4, 22,7, 14,1; UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C): λ_{max} (ε) = 328 (log ε = 4,72) nm; MALDI-TOF MS m/z 1559 [M⁺+H], HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₁₁₄H₁₄₇N₃: 1559,1615, encontrada: 1559,1623.

5,10,15-trimetil-2,7,12-tris(4-fenilnonil)-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (70)

Una mezcla de 2,7,12-tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (50 mg, 0,0802 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (80 mg, 0,3204 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (0,5 mL) y 2,5 mL de THF, se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (28 mg, 0,03 mmol). La mezcla de reacción se calienta en un tubo sellado a 110 °C con agitación durante 72 h. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆:CH₂Cl₂ (2,5:1) obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (13 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,30 (d, J = 8,5 Hz, 3H), 7,68 (d, J = 8,1 Hz, 6H), 7,55 (dd, J = 8,4, 1,5 Hz, 3H), 7,48 (s, 3H), 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 6H), 4,07 (s, 9H), 2,72 (t, J = 7,6 Hz, 6H), 1,73 (m, 6H), 1,32 (m, 36H), 0,91 (t, J = 6,6 Hz, 9H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 142,2, 141,8, 139,4, 139,1, 135,9, 129,1, 127,3, 122,1, 121,7, 118,8, 107,8, 102,2, 35,9, 35,7, 32,1, 31,8, 29,8, 29,7, 29,6, 22,9, 14,35. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 339 (log ϵ = 4,89) nm. MALDI-TOF MS m/z 993,8 (M^+ +1); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{N}_3$: 993,6895 encontrada: 993,6913.

5,10,15-trimetil-3,8,13-tris(4-fenilnonil)-10,15-dihidro-5H-diindol [3,2-a:3',2'-c]carbazol (71)

Una mezcla de 3,8,13-tribromo-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (55 mg, 0,0875 mmol) ácido 4-fenilnonil borónico (87 mg, 0,3499 mmol) en una solución de K_2CO_3 (2M) (0,5 mL) y 2,5 mL de THF, se desgasifica mediante una corriente de N_2 antes y después de añadir $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (46 mg, 0,04 mmol). La mezcla de reacción se calienta en un tubo sellado a 110 °C con agitación durante 72 h. Transcurrido el tiempo, se añade H_2O , la mezcla de reacción es extraída con CH_2Cl_2 , lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO_4 anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna de SiO_2 empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1), obteniéndose el producto puro como un sólido blanco (11 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,51 (s, 3H), 7,68 (d, J = 8,1 Hz, 6H), 7,47 (d, J = 8,5 Hz, 3H), 7,35 (d, J = 8,1 Hz, 6H), 4,29 (s, 9H), 2,72 (t, J = 7,6 Hz, 6H), 1,72 (m, 6H), 1,35 (m, 36H), 0,88 (t, J = 6,2 Hz, 9H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 141,4, 141,3, 140,1, 139,5, 133,1, 129,1, 127,3, 123,2, 122,4, 120,4, 109,8, 102,8, 36,2, 35,8, 32,0, 31,8, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 22,8, 14,3. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 313 (log ϵ = 4,99) nm. MALDI-TOF MS m/z 993,8 (M^+ +1); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{N}_3$: 993,6895 encontrada: 993,6868.

3,8,13-trimetoxi-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol (75)

En un matraz de reacción equipado con un agitador magnético se añade: **74** (42 mg, 0,096 mmol), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ (73 mg, 0,578 mmol), KOH (162,3 mg, 2,893 mmol) y 10 ml de THF. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 1 h. Transcurrido el tiempo, se evapora el disolvente bajo corriente de N_2 , se extrae con CH_2Cl_2 , se lava con una disolución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO_4 anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_6$, recuperándose el producto mediante centrifugación como un sólido de color amarillo (22 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 7,92 (s, 3H), 7,43 (d, $J = 8,7$ Hz, 3H), 7,08 (dd, $J = 8,8, 2,4$ Hz, 3H), 4,33 (s, 9H), 4,01 (s, 3H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 154,1, 140,2, 137,4, 123,6, 110,4, 110,1, 106,7, 102,5, 56,4, 36,2. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 333 (log $\epsilon = 4,58$) nm. APCI MS m/z 478,2123 ($\text{M}+\text{H}^+$); HRMS (APCI) calcd para $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_3$: 477,2052, encontrada: 478,2125.

5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol [3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triol (76)

En un matraz de reacción equipado con un agitador magnético y a 0 °C se añade: **75** (48 mg, 0,100 mmol) y 5 ml de CH_2Cl_2 . A continuación se le añade BBr_3 1M en CH_2Cl_2 (1000 mg, 4 mmol) y se agita durante 20 min a 0 °C. Transcurrido el tiempo se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y se deja a esa temperatura durante 6 h. Pasado el tiempo, se añade 2 ml de H_2O destilada fría y se deja con agitación durante 16 h. Evaporamos el disolvente bajo corriente de N_2 , la mezcla de reacción se filtra mediante placa filtrante y el residuo se lava con H_2O y CH_3COCH_3 , recuperándose el producto mediante evaporación del disolvente a presión reducida como un sólido de color blanco (72 %).

^1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C, ppm) δ 8,09 (s, 3H), 7,96 (s, 3H), 7,42 (d, $J = 8,7$ Hz, 3H), 6,97 (dd, $J = 8,6, 2,0$ Hz, 3H), 4,27 (s, 9H). ^{13}C -RMN (75 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C, ppm) δ 152,3, 140,7, 137,5, 124,4, 112,4, 111,1, 108,1, 103,0, 36,5. APCI MS m/z 436,1654 ($\text{M}+\text{H}^+$); HRMS (APCI) calcd para $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$: 435,1583, encontrada: 436,1654.

3,8,13-tris(dodeciloxi)-5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol [3,2-a:3',2'-c]carbazol (77)

En un matraz de reacción equipado con un agitador magnético se añade: **76** (75 mg, 0,172 mmol), I-C₁₂H₂₅ (306,1 mg, 1,033 mmol), KOH (56 mg, 5,166 mmol) y 10 ml de CH₃COCH₃. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 16 h. Transcurrido el tiempo, se evapora el disolvente bajo corriente de N₂, se extrae con CH₂Cl₂, se lava con una disolución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice utilizando como eluyente una mezcla C₆H₆/AcOEt (15:1), obteniéndose el producto como un sólido de color amarillo (50 mg, 31 %).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 7,94 (s, 3H), 7,43 (d, *J* = 8,8 Hz, 3H), 7,08 (dd, *J* = 8,8, 2,4 Hz, 3H), 4,35 (s, 9H), 4,13 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H), 1,88 (m, 6H), 1,27 (m, 54H), 0,88 (t, *J* = 6,6 Hz, 9H); ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 153,7, 140,3, 137,5, 123,7, 111,5, 110,1, 107,7, 102,7, 100,6, 69,6, 36,4, 32,1, 29,9, 29,8, 29,7, 29,5, 26,4, 22,8, 14,3. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 333 (log ε = 4,91) nm. APCI MS *m/z* 940,7280 (M⁺); HRMS (APCI) calcd para C₆₃H₉₃N₃O₃: 940,4308, encontrada: 940,7280.

1,1',1''-(5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triil)trietanona (78)

En un tubo sellado equipado con agitador magnético y bajo atmósfera de N₂ se añade: *N*-trimetil triindol (26 mg, 0,067 mmol), 2 ml de CH₂Cl₂ seco, AlCl₃ (27 mg, 0,201 mmol) y CH₃COCl (15,8 mg, 0,201 mmol) a 0 °C. La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 4 h. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O y se centrifuga obteniéndose un sólido marrón que se lava con CH₃CN obteniéndose el compuesto deseado como un sólido de color amarillo (22 %).

¹H-RMN (300 MHz, C₂D₂Cl₄, 25 °C, ppm) δ 9,22 (s, 3H), 8,17 (m, 3H), 7,66 (m, 3H), 4,60 (s, 9H), 2,80 (s, 9H). UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 303 (log ε = 4,52) nm. APCI MS *m/z* 514,2129 (M⁺); HRMS (APCI) (M⁺) calcd para C₃₃H₂₇N₃O₃: 513,2052, encontrada: 514,2125.

1,1',1''-(5,10,15-trimetil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triil)tris(nona-1-ona) (79)

En un tubo sellado equipado con agitador magnético y bajo atmósfera de N₂ se añade: *N*-trimetil triindol (100 mg, 0,258 mmol), 2 ml de CH₂Cl₂ seco, AlCl₃ (172 mg, 1,29 mmol) y C₈H₁₇COCl (227 mg, 1,29 mmol). La mezcla de reacción resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido el tiempo, se extrae con CH₂Cl₂, se lava con una disolución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se lava con éter obteniéndose el producto como un sólido amarillo claro (30 %).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 8,78 (s, 3H), 8,02 (dd, *J* = 8,6, 1,5 Hz, 3H), 7,30 (d, *J* = 8,6 Hz, 3H), 4,02 (s, 9H), 3,07 (t, *J* = 7,4 Hz, 6H), 1,85 (m, 6H), 1,39 (m, 72H), 0,91 (m, 9H); ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) 200,1, 144,0, 139,0, 129,2, 124,1, 122,6, 121,7, 109,0, 103,0, 77,5, 77,1, 76,7, 38,9, 35,8, 32,0, 29,9, 29,8, 29,4, 25,1, 22,8, 14,2. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 303 (log ε = 4,51) nm. MALDI-TOF MS *m/z* 807,5 (M⁺+1); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₅₄H₆₉N₃O₃: 807,533, encontrada: 807,5300.

1,1',1''-(5,10,15-tridodecil-10,15-dihidro-5H-diindol[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triil)tris(nona-1-ona) (80)

En un tubo sellado equipado con agitador magnético y bajo atmósfera de N₂ se añade: *N*-tridodecil triindol (80 mg, 0,094 mmol), 3 ml de CH₂Cl₂ seco, AlCl₃ (37,6 mg, 0,282 mmol) y C₈H₁₇COCl (136,8 mg, 0,774 mmol). La mezcla de reacción resultante se calienta a 40 °C durante 2 h. Transcurrido el tiempo, se evapora el disolvente bajo corriente de N₂, se extrae con CH₂Cl₂, se lava con una disolución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con CH₂Cl₂/CH₃CN, recuperándose el producto mediante centrifugación como un sólido de color blanco (37 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,03 (s, 3H), 8,13 (d, $J = 9,3$ Hz, 3H), 7,67 (dd, $J = 8,6$ Hz, 3H), 5,01 (t, $J = 6,6$ Hz, 6H), 3,16 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H), 1,93 (m, 12H), 1,26 (m, 96H), 0,89 (m, 18H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 200,1, 143,7, 139,4, 129,5, 124,0, 122,8, 110,0, 104,0, 47,3, 38,8, 31,9, 31,9, 29,8, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 26,5, 25,0, 22,7, 22,6, 14,2, 14,1. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 338 (log $\epsilon = 4,62$) nm. MALDI-TOF MS m/z 1270,0 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{87}\text{H}_{135}\text{N}_3\text{O}_3$: 1270,0498, encontrada: 1270,0471.

10,15-dihidro-5H-diindol[1,2-*a*:1',2'-*c*]fluoren-5-ona (81) y 2,2-di(1H-indol-3-il)-1H-indene-1,3(2H)-diona (82)

Una mezcla de indol (500 mg, 4,3 mmol), y ninhidrina (380 mg, 2,1 mmol) en ácido acético glacial (15 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. A los pocos minutos la solución de color amarillo claro se vuelve de color rojo oscuro. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se concentra a sequedad para eliminar el ácido acético glacial. El residuo sólido obtenido se filtra y se lava con CHCl_3 obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color rojo oscuro (450 mg, 60 %).

^1H -RMN (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C, ppm) δ 11,9 (s, 1H, NH), 11,7 (s, 1H, NH), 9,08 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,76 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,17 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,75 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,67 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,58 (m, 3H), 7,47 (m, 1H), 7,39 (m, 1H), 7,26 (m, 2H); ^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 °C, ppm) δ 194,9, 144,6, 142,7, 141,4, 140,7, 135,7, 135,2, 134,1, 132,6, 127,7, 127,1, 126,4, 125,4, 124,4, 123,9, 122,6, 122,4, 121,7, 121,7, 121,0, 120,4, 120,0, 113,9, 113,2, 112,3, 111,7. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 274 (log $\epsilon = 4,87$) nm. MALDI-TOF MS m/z 358,2 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$: 358,1101, encontrada: 358,1112.

El derivado **82** se obtiene mediante concentración de las aguas de lavado de **81** con CHCl_3 , seguido de una purificación mediante columna cromatográfica de SiO_2 , empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AcOEt}$ (2:1), dando lugar a un sólido de color amarillo (135 mg, 20 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,17 (s, 2H, NH), 8,09 (m, 2H), 7,91 (m, 2H), 7,46 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 7,32 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,15 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 6,99 (m, 2H), 6,95 (m, 2H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 199,6, 140,5, 136,7, 136,1, 125,7, 125,2, 124,1, 122,3, 121,0, 119,9, 111,8, 111,3, 59,5. ESI-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 399; HRMS (ESI +) calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$: 399,1103, encontrada: 399,1101.

2,7-dibromo-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (83) y 2,2-bis(6-bromo-1*H*-indol-3-il)-1*H*-indene-1,3(2*H*)-diona (85)

Una mezcla de 6-bromo-1*H*-indol (500 mg, 2,5 mmol), y ninhidrina (227 mg, 1,27 mmol) en ácido acético glacial (15 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. A los pocos minutos la solución de color amarillo claro se vuelve de color rojo oscuro. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se concentra a sequedad para eliminar el ácido acético glacial. El residuo sólido obtenido se filtra y se lava con CHCl_3 obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color rojo (550 mg, 83 %).

^1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C, ppm) δ 11,3 (s, 1H, NH), 11,0 (s, 1H, NH), 8,93 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 8,34 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,81 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,68 (m, 2H), 7,44 (m, 2H), 7,34 (m, 2H), 7,18 (t, J = 7,2 Hz, 1H). ^{13}C -RMN (75 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C, ppm) δ 194,0, 144,1, 142,6, 142,0, 135,5, 134,2, 133,9, 132,8, 127,1, 125,9, 125,7, 123,2, 123,2, 122,9, 122,4, 122,0, 121,5, 121,0, 119,9, 119,5, 118,7, 114,4, 113,8, 113,5, 112,2. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 268 (log ϵ = 3,78) nm. MALDI-TOF MS m/z 516,0 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$: 515,9292, encontrada: 515,9302.

El derivado **85** se obtiene mediante concentración de las aguas de lavado de **83** con CHCl_3 , seguido de una purificación mediante columna cromatográfica de SiO_2 , empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AcOEt}$ (2:1), dando lugar a un sólido de color amarillo.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 8,40 (s, 2H), 8,07 (dd, J = 5,7, 3,1 Hz, 2H), 7,92 (dd, J = 5,7, 3,1 Hz, 2H), 7,39 (s, 2H), 7,23 (m, 2H), 7,01 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 6,98 (d, J = 1,9 Hz, 1H), 6,86 (s, 2H). ESI-MS $[\text{M}+\text{Na}]^+$ m/z 556; HRMS (ESI +) calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}$: 554,9314, encontrada: 554,9298.

3,8-dibromo-5*H*-indeno[1,2-*a*]indolo[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (84) y 2,2-bis(5-bromo-1*H*-indol-3-il)-1*H*-indene-1,3(2*H*)-diona (86)

Una mezcla de 5-bromo-1*H*-indol (500 mg, 2,5 mmol), y ninhidrina (227 mg, 1,27 mmol) en ácido acético glacial (15 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. A los pocos minutos la solución de color amarillo claro se vuelve de color rojo oscuro. Transcurrido el tiempo, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente y se concentra a sequedad para eliminar el ácido acético glacial. El residuo sólido obtenido se filtra y se lava con CHCl₃ obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color rojo oscuro (490 mg, 34 %).

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C, ppm) δ 12,1 (s, 1H, NH), 11,8 (s, 1H, NH), 9,13 (s, 1H), 8,89 (s, 1H), 8,04 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7,63 (s, 2H), 7,53 (m, 4H), 7,23 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H); ¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C, ppm) δ 194,4, 143,7, 140,3, 139,5, 135,6, 134,8, 133,3, 132,7, 129,0, 128,2, 127,5, 125,9, 125,5, 124,1, 123,6, 123,5, 122,2, 121,9, 121,3, 113,7, 113,1, 112,5, 112,2, 111,5, 111,4. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 268 (log ε = 3,78) nm. FAB MS *m/z* 515,9296 (M⁺); HRMS (FAB) calcd para C₂₅H₁₄Br₂N₂O: 513,9316, encontrada: 513,9323.

El derivado **86** se obtiene mediante concentración de la aguas de lavado de **84** con CHCl₃, seguido de una purificación mediante columna cromatográfica de SiO₂, empleando como eluyente C₆H₆/AcOEt (2:1), dando lugar a un sólido de color amarillo.

¹H-RMN (300 MHz, Acetona-*d*₆, 25 °C, ppm) δ 10,57 (s, 2H, NH), 8,11 (m, 4H), 7,58 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H), 7,38 (m, 2H), 7,20 (m, 2H), 7,17 (d, *J* = 1,9 Hz, 1H); FAB MS *m/z* 533,9 (M⁺); HRMS (FAB) calcd para C₂₅H₁₄Br₂N₂O: 531,9437, encontrada: 531,9422.

5,10-dimetil-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (87)

Una mezcla de reacción de diazatruxenona (150 mg, 0,42 mmol), KOH (469 mg, 8,4 mmol), iodometano (178,4 mg, 1,2 mmol) y acetona (10 mL), se agita a temperatura ambiente durante 18 h en un tubo sellado. Transcurrido el tiempo el disolvente se evapora mediante una corriente de N₂. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con CH₂Cl₂/CH₃CN obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color granate oscuro (102, 5 mg, 63 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,40 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,48 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,67 (m, 2H), 7,45 (m, 7H), 7,19 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 4,34 (s, 3H), 4,14 (s, 3H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,7, 145,2, 144,7, 143,5, 139,5, 137,9, 134,8, 133,9, 128,3, 126,7, 126,5, 126,4, 125,5, 124,1, 123,6, 122,9, 122,9, 122,1, 121,7, 121,6, 120,4, 116,3, 114,2, 110,4, 108,9, 36,3, 35,6. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 280 (log $\epsilon = 4,76$) nm. MALDI-TOF MS m/z 386,2 ($M^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$: 386,1414, encontrada: 386,1417.

5,10-dihexil-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (88)

Una mezcla de reacción de diazatruxenona (250 mg, 0,70 mmol), KOH (782 mg, 14 mmol), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (12 mg, 0,03 mmol), y 1-iodohexano (444,3 mg, 2,1 mmol) en acetona (10 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. Transcurrido el tiempo el disolvente se evapora mediante una corriente de N_2 . El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ para obtener el compuesto deseado en forma de sólido de color granate oscuro (200,5 mg, 54 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,43 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,20 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 7,63 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,37 (m, 8H), 7,15 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 4,66 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 4,52 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,98 (m, 2H), 1,64 (m, 2H), 1,21 (m, 12H), 0,85 (t, $J = 1,6$ Hz, 3H), 0,73 (t, $J = 1,6$ Hz, 3H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,8, 144,9, 144,3, 142,6, 138,9, 138,0, 134,9, 133,8, 128,4, 126,8, 126,2, 126,1, 125,6, 124,1, 123,5, 123,3, 122,9, 122,6, 120,4, 120,4, 116,7, 114,9, 111,8, 109,4, 47,2, 46,7, 31,5, 31,2, 30,1, 28,5, 26,4, 26,2, 22,5, 22,4, 14,0, 13,9. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 280 (log $\epsilon = 4,76$) nm. MALDI-TOF MS m/z 526,4 ($M^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{37}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}$: 526,2979, encontrada: 526,2985.

5,10-didodecil-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol [3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (89)

Una mezcla de reacción de diazatruxenona (500 mg, 1,4 mmol), KOH (1,5 g, 28 mmol), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (24 mg, 0,07 mmol), y 1-iodododecano (1,2 g, 4,2 mmol) en acetona (15 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. Transcurrido el tiempo el disolvente se evapora mediante una corriente de N_2 . El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro

y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color granate oscuro (200,5 mg, 57 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,44 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,24 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,65 (d, $J = 7,0$ Hz, 1H), 7,40 (m, 8H), 7,16 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 4,70 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 4,55 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 1,99 (m, 2H), 1,66 (m, 2H), 1,16 (m, 36H), 0,90 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,7, 144,9, 144,2, 142,6, 138,9, 137,9, 134,8, 133,8, 128,3, 126,7, 126,2, 126,0, 125,6, 124,0, 123,5, 123,3, 122,8, 122,6, 122,6, 120,4, 120,3, 116,6, 114,8, 111,7, 109,4, 47,1, 46,7, 31,9, 30,2, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,5, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 29,3, 29,0, 28,6, 26,6, 26,4, 22,7, 14,2. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 280 (log $\epsilon = 4,76$) nm. MALDI-TOF MS m/z 694,6 ($\text{M}^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{49}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}$: 694,4857, encontrada: 694,4849.

2,7-dibromo-5,10-didodecil-5H-indeno[1,2-a]indol[3,2-c]carbazol-15(10H)-ona (90)

Una mezcla de reacción de **3** (400 mg, 0,77 mmol), KOH (862 mg, 15,4 mmol), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{N}(\text{HSO}_4)$ (13 mg, 0,03 mmol), y 1-iodododecano (570 mg, 2 mmol) en acetona (10 mL), se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. Transcurrido el tiempo el disolvente se evapora mediante una corriente de N_2 . El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color granate oscuro (250 mg, 39 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,45 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,31 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,69 (d, $J = 7,1$ Hz, 1H), 7,55 (m, 3H), 7,43 (m, 1H), 7,35 (m, 2H), 7,19 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 4,80 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 4,65 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,00 (m, 2H), 1,70 (m, 2H), 1,16 (m, 36H), 0,86 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,1, 144,7, 144,1, 143,1, 138,3, 137,6, 134,4, 133,8, 128,2, 127,0, 126,8, 124,2, 124,0, 123,5, 123,4, 122,7, 122,7, 122,6, 121,8, 121,1, 120,1, 116,0, 116,0, 114,4, 113,8, 113,8, 112,2, 47,0, 46,5, 31,9, 31,9, 30,0, 29,6, 29,6, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 28,9, 28,6, 26,5, 26,3, 22,7, 22,7, 14,2, 14,1. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C)

λ_{\max} 273 (log ϵ = 4,72) nm. MALDI-TOF MS m/z 852.4 ($M^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $C_{49}H_{60}Br_2N_2O$: 852,3053, encontrada: 852,3064.

3,8-dibromo-5,10-didodecil-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (91)

Una mezcla de reacción de **4** (100 mg, 0,19 mmol), KOH (217 mg, 3,4 mmol), y 1-iodododecano (172 mg, 0,58 mmol) en acetona (15 mL) se calienta a reflujo con agitación durante 18 h. Transcurrido el tiempo el disolvente se evapora mediante una corriente de N_2 . El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre $MgSO_4$ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante precipitación con CH_2Cl_2/CH_3CN obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color granate oscuro (98 mg, 60 %).

1H -RMN (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, ppm) δ 9,26 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,86 (d, J = 1,8 Hz, 1H), 7,25 (m, 2H), 7,31 (m, 2H), 7,07 (m, 4H), 4,13 (t, J = 7,8 Hz, 2H), 4,02 (t, J = 8,4 Hz, 2H), 1,58 (m, 2H), 1,19 (m, 36H), 0,89 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, ppm) δ 194,5, 144,5, 142,6, 141,1, 138,3, 134,6, 134,3, 129,2, 129,0, 128,8, 128,2, 127,4, 125,9, 124,6, 124,5, 124,4, 124,2, 123,0, 115,4, 113,9, 113,6, 113,3, 113,1, 110,8, 47,4, 47,2, 32,3, 32,2, 31,1, 30,0, 29,9, 29,9, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,6, 29,3, 29,0, 26,9, 26,7, 23,1, 23,0, 14,5, 14,4. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{\max} 272 (log ϵ = 4,78) nm. MALDI-TOF MS m/z 852,3 ($M^+ + 1$); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $C_{49}H_{60}Br_2N_2O$: 852,3053, encontrada: 852,3059.

5,10-didodecil-2,7-bis(4-fenilnonil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (92)

Una mezcla de **90** (60 mg, 0,07 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (52,4 mg, 0,21 mmol) en una solución de K_2CO_3 (2M) (1 mL) y 9 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N_2 antes y después de añadir $Pd(PPh_3)_4$ (20,3 mg, 0,02 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 120 min con agitación. Transcurrido el tiempo, se añade H_2O , la mezcla de reacción es extraída con CH_2Cl_2 , lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre $MgSO_4$ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO_2 empleando como eluyente C_6H_6/CH_2Cl_2 (2:1) obteniéndose el producto puro como un sólido de color granate (32 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,48 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,35 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,71 (m, 4H), 7,59 (m, 10H), 7,45 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,34 (t, $J = 7,2$ Hz, 1H), 4,85 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 4,69 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,70 (m, 4H), 1,97 (m, 4H), 1,69 (m, 4H), 1,19 (m, 60H), 0,86 (m, 12H); ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,8, 145,0, 143,3, 142,7, 142,2, 139,8, 139,6, 139,3, 139,3, 138,8, 138,4, 135,1, 133,9, 129,3, 129,1, 128,2, 127,7, 127,5, 126,9, 126,1, 124,1, 123,9, 122,9, 122,6, 122,5, 121,9, 120,0, 116,6, 114,7, 109,7, 107,7, 47,3, 46,7, 36,0, 32,2, 32,2, 32,0, 31,9, 30,5, 30,0, 29,9, 29,9, 29,9, 29,9, 29,8, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,3, 28,9. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 324 (log $\epsilon = 5,02$) nm. MALDI-TOF MS m/z 1099,0 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{79}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}$: 1098,8300, encontrada: 1098,8300.

5,10-didodecil-2,7-di(decinil)-5H-indeno[1,2-a]indolo[3,2-c]carbazol-15(10H)-ona (93)

Una solución de **90** (100 mg, 0,1207 mmol), $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (22 mg, 0,03 mmol), CuI (5 mg, 0,024 mmol) en THF (2 ml) y Et_3N (2 mL), contenida en un tubo sellado, se desgasifica mediante corriente de N_2 durante 15 min. A continuación se añade 1-decino (66,7 mg, 0,4831 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 110 °C durante 48 h. El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO_2 empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2:1) y obteniéndose el producto puro como un sólido de color granate oscuro (73 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,25 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,93 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,26 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,42 (m, 2H), 7,35 (m, 2H), 7,45 (m, 2H), 7,11 (t, $J = 7,0$ Hz, 1H), 4,44 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H), 4,35 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 2,53 (m, 4H), 1,87 (m, 2H), 1,72 (m, 4H), 1,55 (m, 2H), 1,28 (m, 54H), 0,91 (m, 12H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,2, 144,3, 143,6, 142,0, 138,9, 138,1, 134,5, 133,6, 128,1, 126,7, 125,2, 124,0, 123,9, 123,8, 122,9, 122,5, 122,4, 122,4, 121,8, 121,4, 121,3, 116,2, 114,2, 114,2, 112,2, 91,3, 90,3, 82,0, 81,2, 53,4, 46,9, 46,5, 31,9, 31,9, 31,9, 31,6, 30,2, 29,6, 29,5, 29,5, 29,5, 29,45, 29,4, 29,3, 29,3, 29,3, 29,3, 29,2, 29,2, 29,1, 29,1, 29,0, 28,9, 28,6, 26,5, 26,3, 22,7, 22,7, 22,6, 22,4, 19,7, 19,7, 14,1, 14,1, 14,1. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 319 (log $\epsilon = 5,15$) nm. MALDI-TOF MS m/z 966,8 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{69}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}$: 966,7361 encontrada: 966,7354.

5,10-didodecil-8,13-bis(4-fenilnonil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indolo[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (94)

Una mezcla de **91** (150 mg, 0,17 mmol), ácido 4-fenilnonil borónico (131 mg, 0,53 mmol) en una solución de K₂CO₃ (2M) (1 mL) y 9 mL de THF se desgasifica mediante una corriente de N₂ antes y después de añadir Pd(PPh₃)₄ (51 mg, 0,04 mmol). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 120 min con agitación. Transcurrido el tiempo, se añade H₂O, la mezcla de reacción es extraída con CH₂Cl₂, lavada con una solución saturada de NaCl, se seca sobre MgSO₄ anhidro y el disolvente se evapora a vacío. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/CH₂Cl₂ (4:1) obteniéndose el producto puro como un sólido de color granate (45 %).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 9,71 (d, *J* = 8,3 Hz, 1H), 8,26 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,78 (m, 4H), 7,70 (m, 3H), 7,56 (m, 3H), 7,46 (m, 1H), 7,34 (m, 6H), 7,13 (m, 1H), 4,46 (m, 4H), 2,68 (m, 4H), 2,03 (m, 4H), 1,67 (m, 4H), 1,26 (m, 60H), 0,89 (m, 12H); ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 194,7, 144,8, 143,47, 141,9, 141,6, 141,1, 134,8, 133,8, 133,4, 128,9, 128,8, 127,2, 126,9, 125,7, 125,4, 123,9, 123,2, 122,7, 121,9, 116,7, 114,8, 111,8, 109,5, 47,2, 35,8, 32,1, 32,0, 31,8, 30,8, 29,9, 29,8, 29,8, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 29,1, 28,8, 27,0, 26,5, 22,8, 22,8, 14,3, 14,2. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 287 (log ε = 4,94) nm. MALDI-TOF MS *m/z* 1098,9 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₇₉H₁₀₆N₂O: 1098,8300, encontrada: 1098,8291.

5,10-didodecil-3,8-di(decinil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indolo[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (95)

Una solución de **91** (137 mg, 0,1611 mmol), Pd(dppf)Cl₂ (29 mg, 0,040 mmol), CuI (6 mg, 0,032 mmol) en THF (2 ml) y Et₃N (2 mL), contenida en un tubo sellado, se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación se añade 1-decino (89,1 mg, 0,6447 mmol). La mezcla de reacción se calienta a 110 °C durante 48 h. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/CH₂Cl₂ (2:1) y obteniéndose el producto puro como un sólido de color granate oscuro (36 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,40 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 8,08 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,48 (m, 3H), 7,32 (m, 2H), 7,24 (m, 2H), 7,11 (m, 1H), 4,37 (m, 4H), 2,49 (m, 4H), 1,96 (m, 2H), 1,71 (m, 4H), 1,55 (m, 2H), 1,28 (m, 54H), 0,89 (m, 12H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,2, 144,5, 143,0, 141,5, 138,8, 137,9, 134,6, 133,8, 129,8, 129,4, 129,0, 128,4, 126,9, 126,7, 123,9, 122,8, 122,7, 122,5, 122,3, 116,1, 116,0, 115,8, 113,8, 111,2, 109,0, 88,8, 88,1, 81,9, 81,2, 47,1, 46,8, 32,1, 32,0, 30,7, 30,0, 29,9, 29,9, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 29,4, 29,3, 29,1, 28,8, 26,7, 26,5, 22,8, 22,8, 19,8, 19,7, 14,3, 14,2. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 284 (log $\epsilon = 5,15$) nm. MALDI-TOF MS m/z 966,8 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{69}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}$: 966,7361 encontrada: 966,7354.

5,10-didodecil-2,7-bis(4-metoxifenil)-5H-indeno[1,2-a]indol[3,2-c]carbazol-15(10H)-ona (96)

Una solución de **90** (100 mg, 0,11 mmol), ácido 4-metoxifenil borónico (54 mg, 0,35 mmol), y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (41mg, 0,03 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N_2 durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K_2CO_3 (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) con agitación durante 2 h. El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO_2 empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (32 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,46 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,70 (m, 4H), 7,61 (s, 1H), 7,55 (m, 3H), 7,53 (m, 3H), 7,44 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,19 (t, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,07 (m, 3H), 4,82 (t, $J = 8,0$ Hz, 2H), 4,66 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 3,91 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 2,12 (m, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,14 (m, 36H), 0,84 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,6, 159,3, 159,1, 144,9, 144,7, 143,1, 139,1, 139,0, 138,8, 138,2, 134,9, 134,7, 133,7, 133,7, 128,6, 128,5, 127,9, 126,7, 125,8, 123,9, 123,7, 122,6, 122,4, 122,0, 121,5, 119,6, 119,6, 116,5, 114,6, 114,4, 114,2, 109,3, 107,3, 55,4, 47,1, 46,5, 31,9, 31,9, 30,2, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 29,4, 29,3, 29,2, 28,3, 28,6, 26,6, 26,4, 22,7, 14,2. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 324 (log $\epsilon = 4,60$) nm. MALDI-TOF MS m/z 906,6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{63}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{O}_3$: 906,5694, encontrada: 906,5687.

5,10-didodecil-2,7-bis(4-fenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (97)

Una solución de **90** (150 mg, 0,17 mmol), ácido 4-fenil borónico (66 mg, 0,53 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (52 mg, 0,04 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/DCM (2:1), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (53 %).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 9,42 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,12 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,75 (m, 4H), 7,58 (m, 2H), 7,52 (m, 6H), 7,47 (s, 1H), 7,43 (m, 2H), 7,36 (m, 2H), 7,10 (t, *J* = 6,8 Hz, 1H), 4,54 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H), 4,43 (t, *J* = 7,9 Hz, 2H), 1,94 (m, 2H), 1,68 (m, 2H), 1,18 (m, 36H), 0,86 (m, 6H). ¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 194,4, 144,6, 144,6, 144,5, 142,9, 142,1, 141,1, 139,3, 139,0, 139,0, 138,1, 134,7, 133,6, 128,9, 128,8, 128,0, 127,6, 127,5, 127,4, 127,1, 126,6, 125,8, 123,8, 123,6, 122,5, 122,3, 121,7, 119,8, 116,2, 114,3, 114,2, 109,6, 107,6, 46,9, 46,4, 31,9, 31,9, 30,2, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,4, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 28,9, 28,6, 26,6, 26,4, 22,7, 22,7, 14,1, 14,1. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 322 (log ε = 4,94) nm. APCI MS *m/z* 847,5578 (M⁺); HRMS (APCI) calcd para C₆₁H₇₀N₂O: 847,5561, encontrada: 847,5578.

5,10-didodecil-2,7-bis(4-nitrilofenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (98)

Una solución de **90** (150 mg, 0,17 mmol), ácido 4-nitrilofenil borónico (78 mg, 0,53 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (51 mg, 0,04 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/AcOEt (4:1), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (47 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,51 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 8,35 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 7,82 (m, 6H), 7,74 (m, 2H), 7,69 (m, 2H), 7,63 (m, 2H), 7,57 (m, 2H), 7,47 (m, 1H), 7,22 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 4,82 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H), 4,69 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 2,03 (m, 2H), 1,74 (m, 2H), 1,12 (m, 36H), 0,84 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,4, 146,3, 145,4, 144,5, 144,4, 142,8, 139,3, 138,6, 137,0, 136,9, 134,6, 133,9, 132,8, 132,7, 132,6, 129,7, 128,6, 127,9, 127,1, 126,1, 124,2, 123,9, 123,4, 122,8, 122,7, 119,8, 119,7, 119,1, 118,9, 116,1, 114,1, 111,0, 110,5, 110,0, 107,8, 77,4, 77,2, 77,0, 76,6, 47,1, 46,5, 31,9, 31,8, 30,1, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 28,9, 28,6, 26,5, 26,3, 22,7, 14,1. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 334 (log $\epsilon = 4,98$) nm. APCI MS m/z 897,5479 (M^+); HRMS (APCI) calcd para $\text{C}_{63}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}$: 897,5466, encontrada: 897,5479.

5,10-didodecil-2,7-bis(4-nitrofenil)-5H-indeno[1,2-a]indol[3,2-c]carbazol-15(10H)-ona (99)

Una solución de **90** (100 mg, 0,11 mmol), ácido 4-nitrofenil borónico (59 mg, 0,35 mmol), y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (34 mg, 0,03 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N_2 durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K_2CO_3 (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH_2Cl_2 y H_2O , la fase orgánica se seca sobre MgSO_4 anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO_2 empleando como eluyente $\text{C}_6\text{H}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:3), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (32 %).

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,40 (d, $J = 8,6$ Hz, 1H), 8,37 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 8,26 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 8,18 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,87 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,76 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 7,66 (s, 1H), 7,60 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,48 (m, 5H), 7,17 (t, $J = 7,1$ Hz, 1H), 4,59 (m, 4H), 1,92 (m, 2H), 1,71 (m, 2H), 1,11 (m, 36H), 0,84 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,5, 148,3, 147,4, 147,1, 146,1, 144,5, 144,5, 142,9, 139,5, 138,8, 136,6, 134,6, 134,0, 128,9, 128,0, 127,9, 127,2, 126,3, 124,3, 124,1, 124,0, 123,7, 123,1, 122,8, 120,0, 119,9, 116,1, 114,1, 110,3, 108,0, 47,2, 46,6, 31,9, 31,9, 30,2, 29,7, 29,6, 29,4, 29,4, 29,3, 29,3, 29,2, 28,9, 28,6, 26,6, 26,4, 22,7, 14,1. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 329 (log $\epsilon = 4,66$) nm. MALDI-TOF MS m/z 936,6 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_5$: 936,5192, encontrada: 936,5184.

5,10-didodecil-8,13-bis(4-metoxifenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (100)

Una solución de **91** (150 mg, 0,17 mmol), ácido 4-metoxifenil borónico (80 mg, 0,53 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (61 mg, 0,05 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Para (CEM) 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/CH₂Cl₂ (2:1), obteniéndose el compuesto como un sólido de color rojo (26 %)

¹H-RMN (300 MHz, CHCl₃, 25 °C, ppm) δ 9,70 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H), 8,33 (d, *J* = 1,6 Hz, 1H), 7,79 (m, 2H), 7,73 (dd, *J* = 8,5, 1.9 Hz, 1H), 7,67 (td, *J* = 8,3, 1,4 Hz, 2H), 7,59 (m, 2H), 7,47 (m, 4H), 7,17 (td, *J* = 7,3, 0.9 Hz, 1H), 7,05 (m, 4H), 4,66 (t, *J* = 8,1 Hz, 2H), 4,55 (t, *J* = 7,6 Hz, 2H), 3,90 (s, 3H), 3,89 (s, 3H), 2,04 (s, 2H), 1,70 (s, 2H), 1,18 (m, 9H), 0,86 (m, 6H). UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 286 (log ε = 4,93) nm. APCI MS *m/z* 907,5788 (M+H⁺); HRMS (APCI) calcd para C₆₃H₇₄N₂O₃: 907,5722, encontrada: 907,5788.

5,10-didodecil-3,8-bis(4-fenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (101)

Una solución de **91** (150 mg, 0,17 mmol), ácido 4-fenil borónico (66 mg, 0,53 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (52 mg, 0,04 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/DCM (2:1), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (42 %).

UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 285 (log ε = 4,92) nm. APCI MS *m/z* 847,5554 (M+H⁺); HRMS (APCI) calcd para C₆₁H₇₁N₂O₃: 847,5561, encontrada: 847,5561.

5,10-didodecil-3,8-bis(4-nitrilofenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (102)

Una solución de **91** (100 mg, 0,11 mmol), ácido 4-nitrilofenil borónico (52 mg, 0,35 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (34 mg, 0,03 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/CH₂Cl₂ (1:3), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color rojo oscuro (41 %).

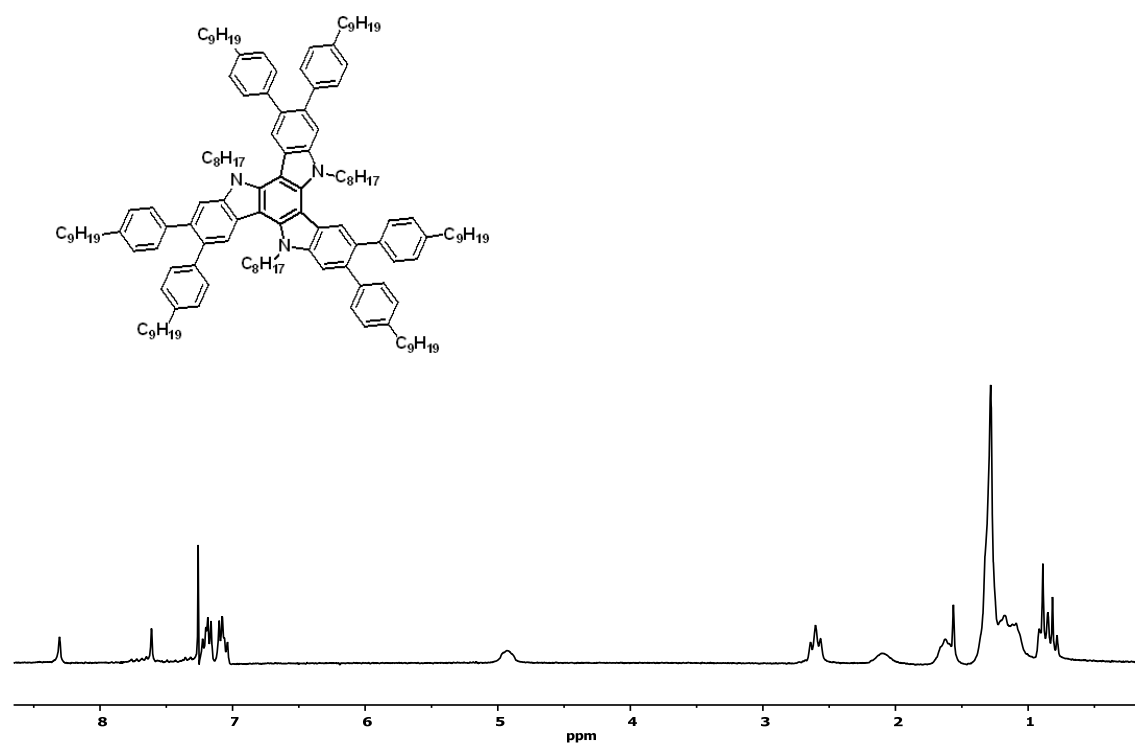
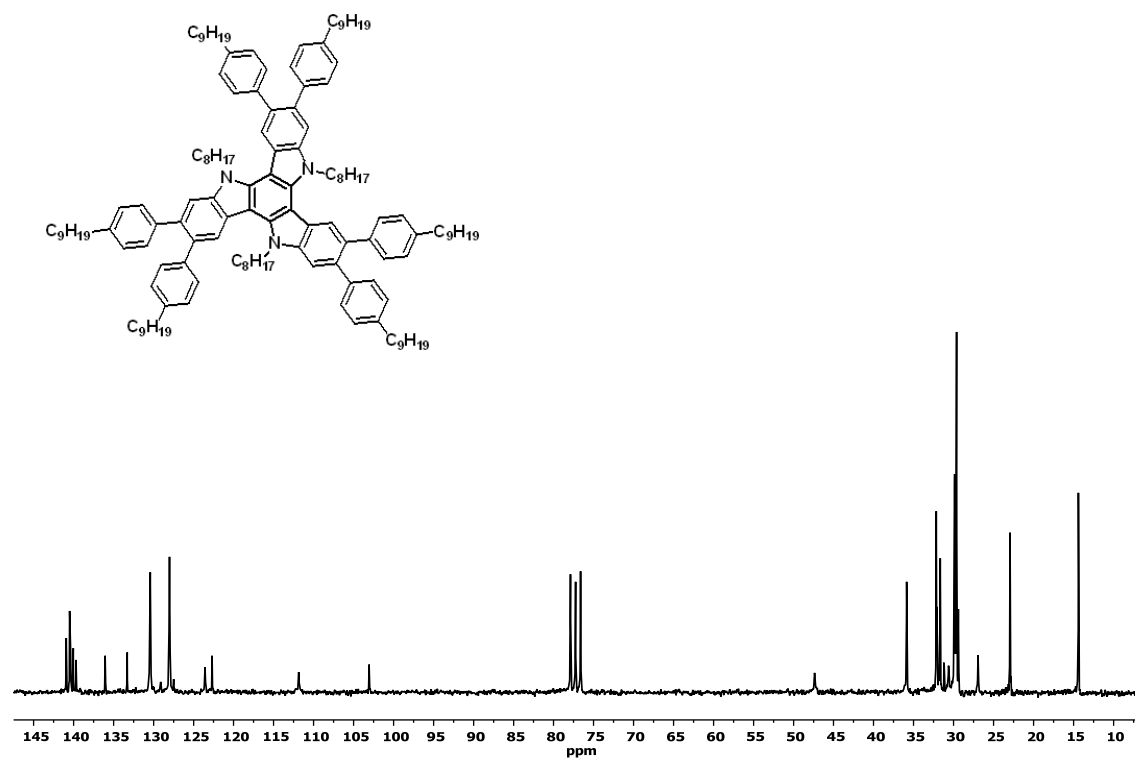
¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃, 25 °C, ppm) δ 194,5, 146,4, 146,1, 144,5, 144,1, 143,6, 142,7, 139,1, 138,2, 134,7, 134,1, 133,0, 132,8, 132,7, 131,8, 130,8, 128,5, 128,1, 127,8, 127,3, 127,3, 125,8, 125,1, 124,2, 123,7, 123,1, 122,9, 122,8, 122,3, 119,5, 119,1, 118,6, 116,6, 114,5, 112,5, 112,2, 110,5, 109,9, 109,8, 47,3, 47,0, 32,1, 32,0, 30,6, 29,9, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,6, 29,6, 29,5, 29,5, 29,1, 29,0, 26,9, 26,5, 22,9, 22,8, 14,3. UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} 283 (log ε = 4,84) nm. MALDI-TOF MS m/z 896,6 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calcd para C₆₃H₆₈N₄O: 896,5388, encontrada: 896,5365.

5,10-didodecil-3,8-bis(4-nitrofenil)-5*H*-indeno[1,2-*a*]indol[3,2-*c*]carbazol-15(10*H*)-ona (103)

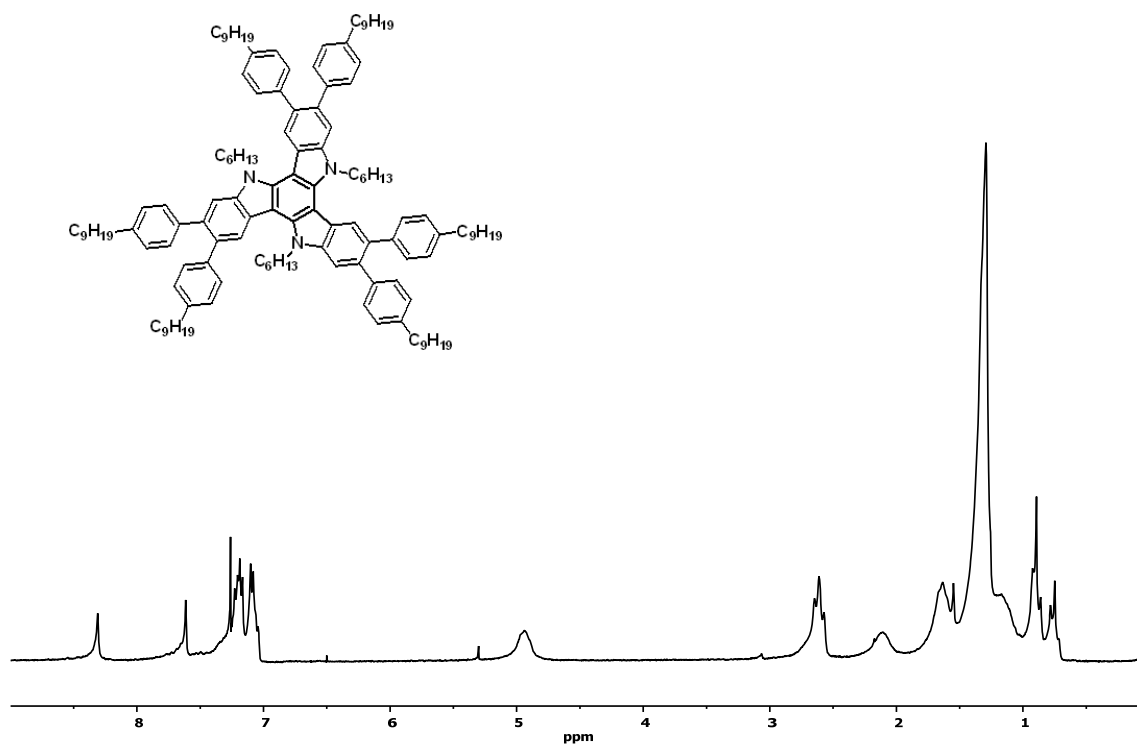
Una solución de **91** (98 mg, 0,11 mmol), ácido 4-nitrofenil borónico (57 mg, 0,34 mmol), y Pd(PPh₃)₄ (33 mg, 0,03 mmol) en THF (9 mL) se desgasifica mediante corriente de N₂ durante 15 min. A continuación, se añade 1 mL de una disolución de K₂CO₃ (2M). La mezcla de reacción se irradia en un sistema microondas Anton Paar (CEM) a 150 °C (80 W) durante 2 h con agitación. El crudo de reacción se extrae con CH₂Cl₂ y H₂O, la fase orgánica se seca sobre MgSO₄ anhidro y se concentra a sequedad. El residuo obtenido se purifica mediante columna cromatográfica de SiO₂ empleando como eluyente C₆H₆/CH₂Cl₂ (1:1), obteniéndose el compuesto deseado en forma de sólido de color púrpura (50 %).

^1H -RMN (300 MHz, CHCl_3 , 25 °C, ppm) δ 9,75 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8,34 (m, 4H), 7,92 (m, 2H), 7,75 (m, 5H), 7,60 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7,46 (m, 4H), 7,23 (m, 1H), 4,61 (m, 4H), 2,01 (s, 2H), 1,72 (m, 2H), 1,17 (m, 36H), 0.87 (m, 6H). ^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C, ppm) δ 194,6, 148,4, 148,2, 146,8, 146,4, 145,1, 144,6, 144,4, 143,0, 139,2, 138,5, 134,8, 134,2, 131,6, 130,6, 129,9, 128,8, 128,5, 127,9, 127,4, 126,0, 125,4, 124,6, 124,4, 124,3, 123,9, 123,3, 123, 2, 122,6, 116,8, 114,7, 112,4, 110,1, 60,6, 47,5, 47,2, 32,1, 32,1, 31,2, 30,7, 29,8, 29,8, 29,8, 29,7, 29,7, 29,6, 29,5, 29,5, 29,1, 28,9, 27,0, 26,6, 22,9, 22,9, 21,3, 14,4, 14,3, 14,3. UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} 281 (log $\epsilon = 4,77$) nm. MALDI-TOF MS m/z 936,5 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calcd para $\text{C}_{61}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_5$: 936,5184, encontrada: 936,5168.

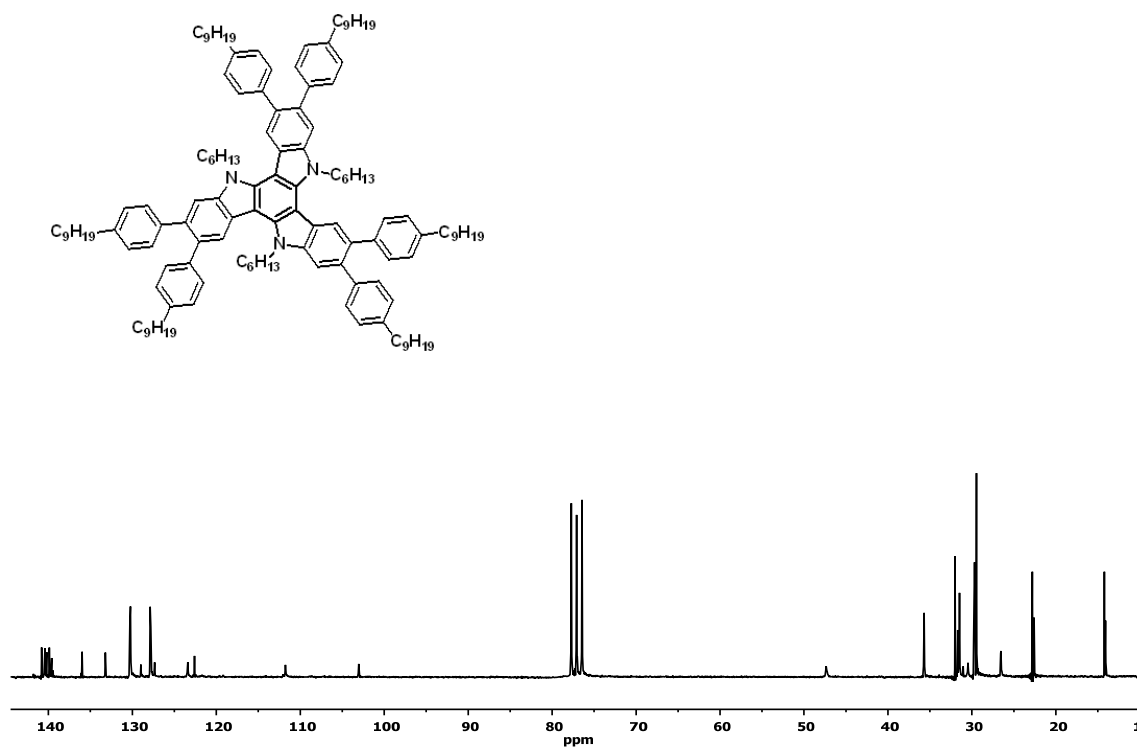
Anexos

A.1. Copia de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C de los derivados sintetizados. ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **59**: ^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **59**:

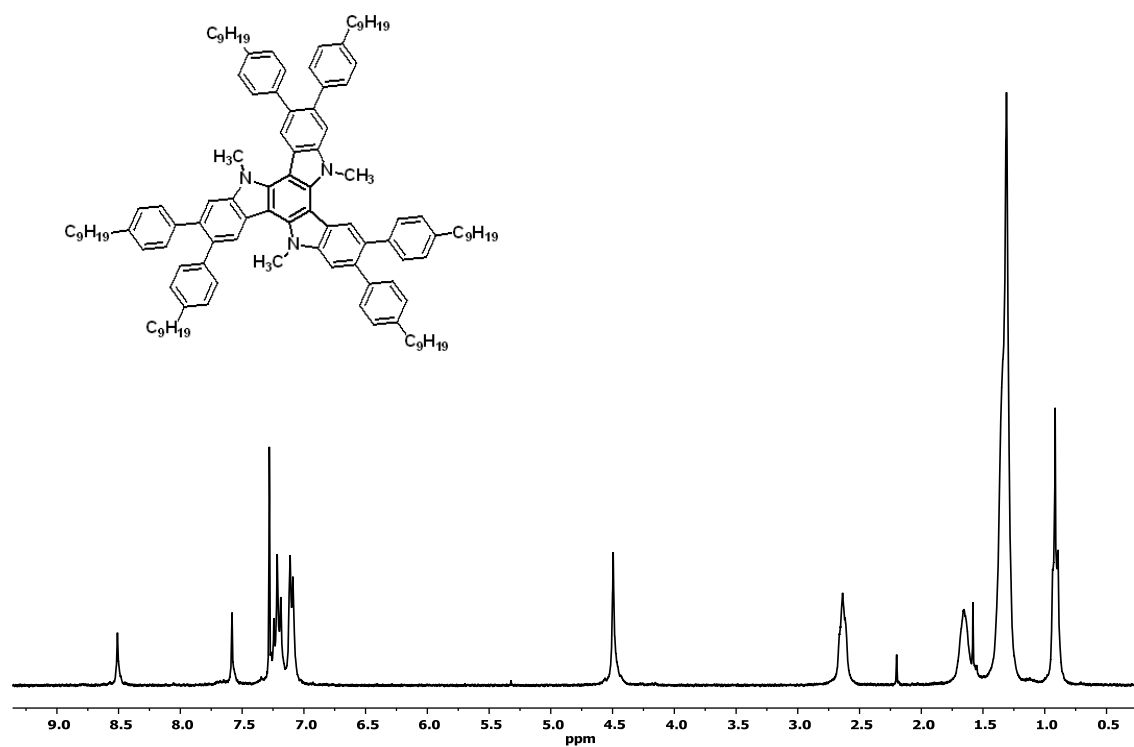
^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **60**:



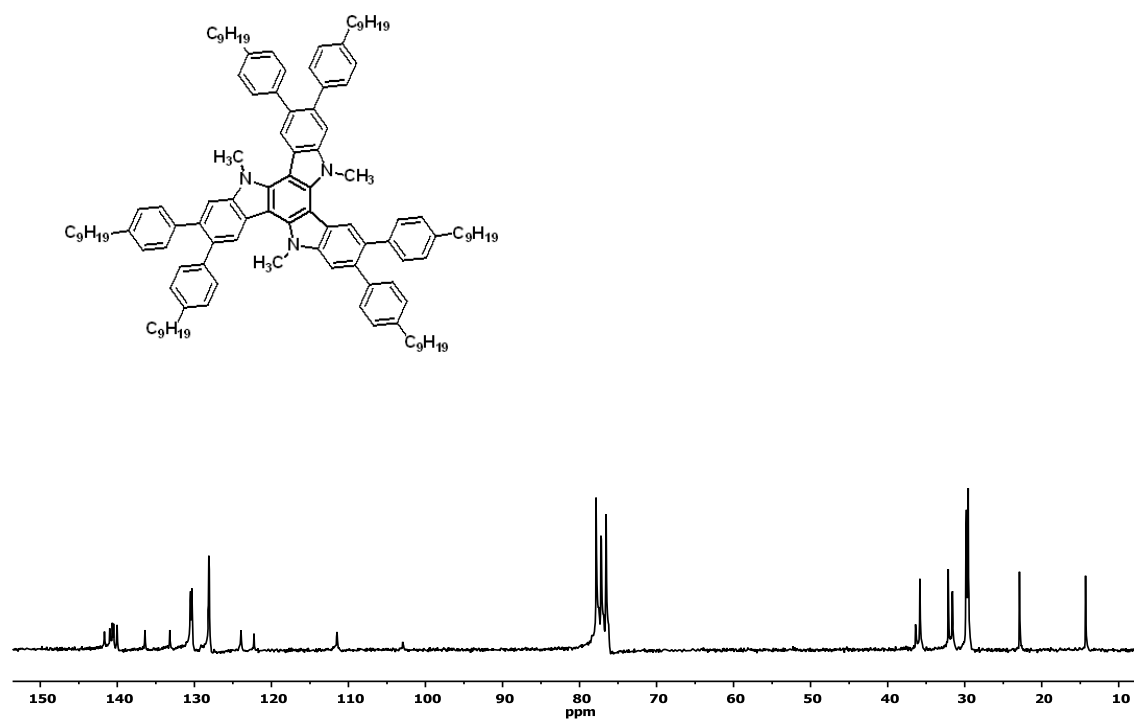
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **60**:



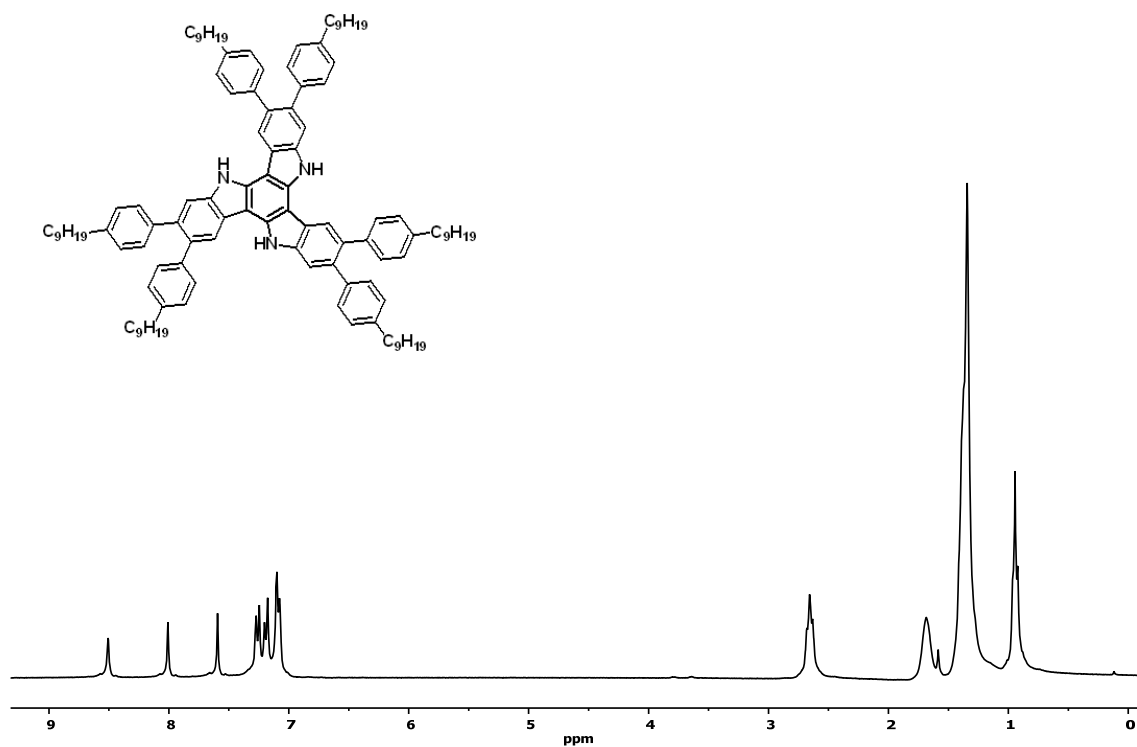
^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **62**:



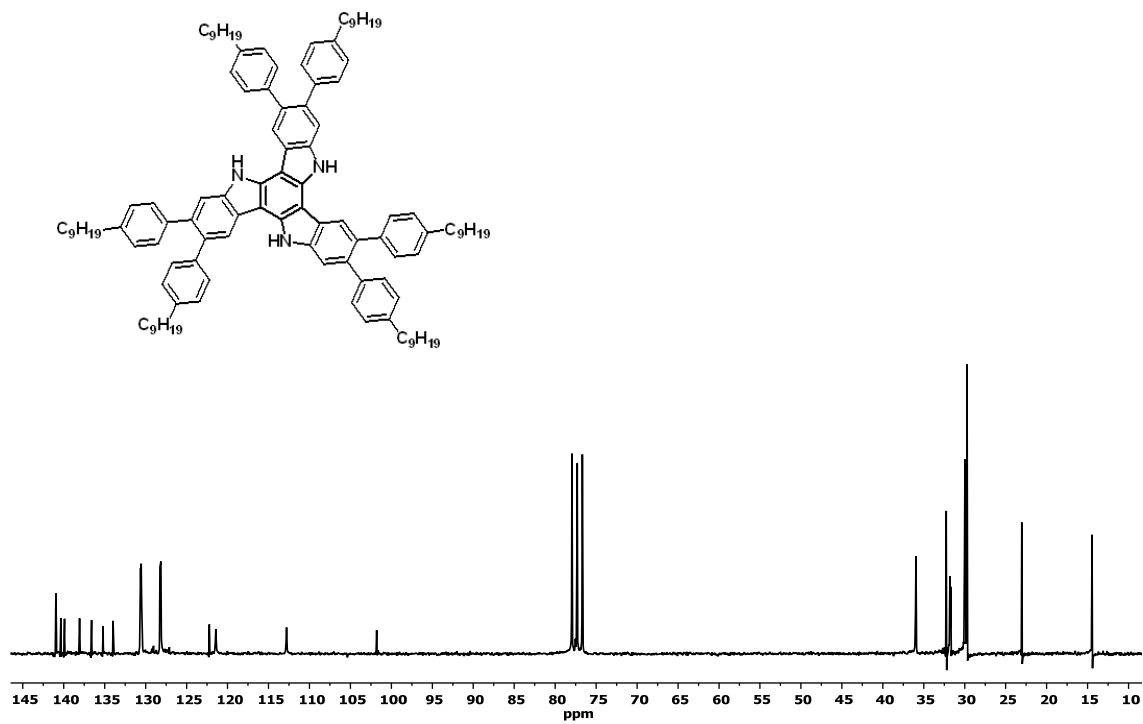
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **62**:



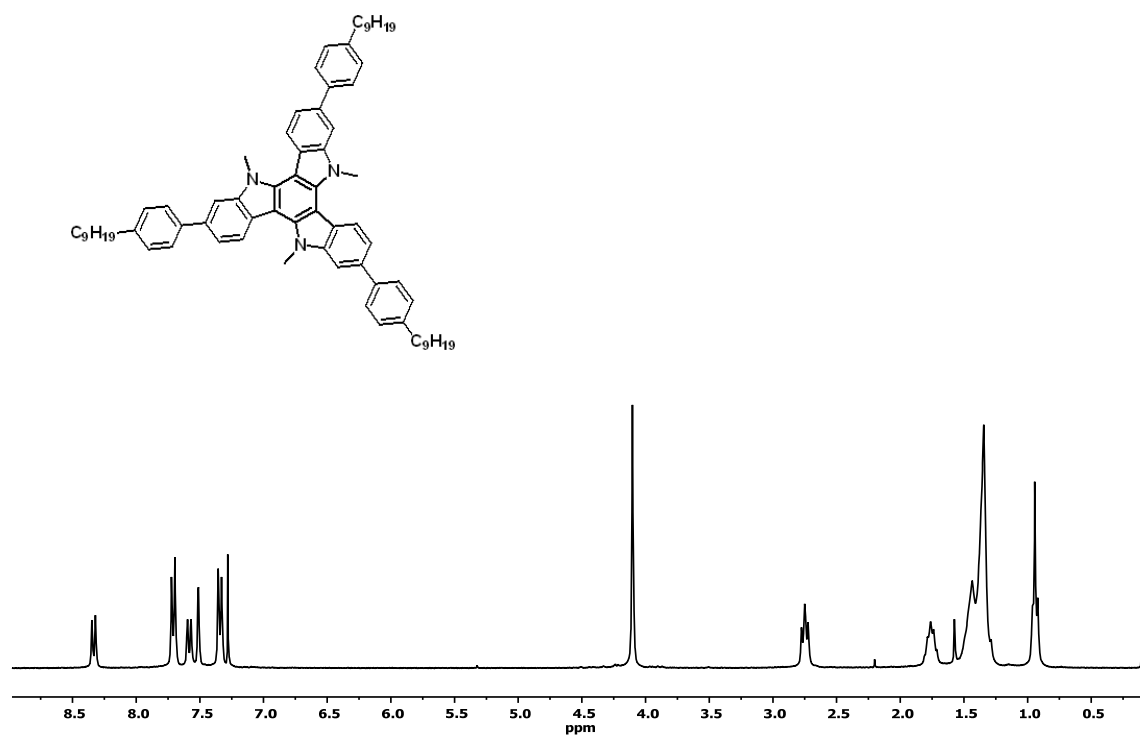
^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **63**:



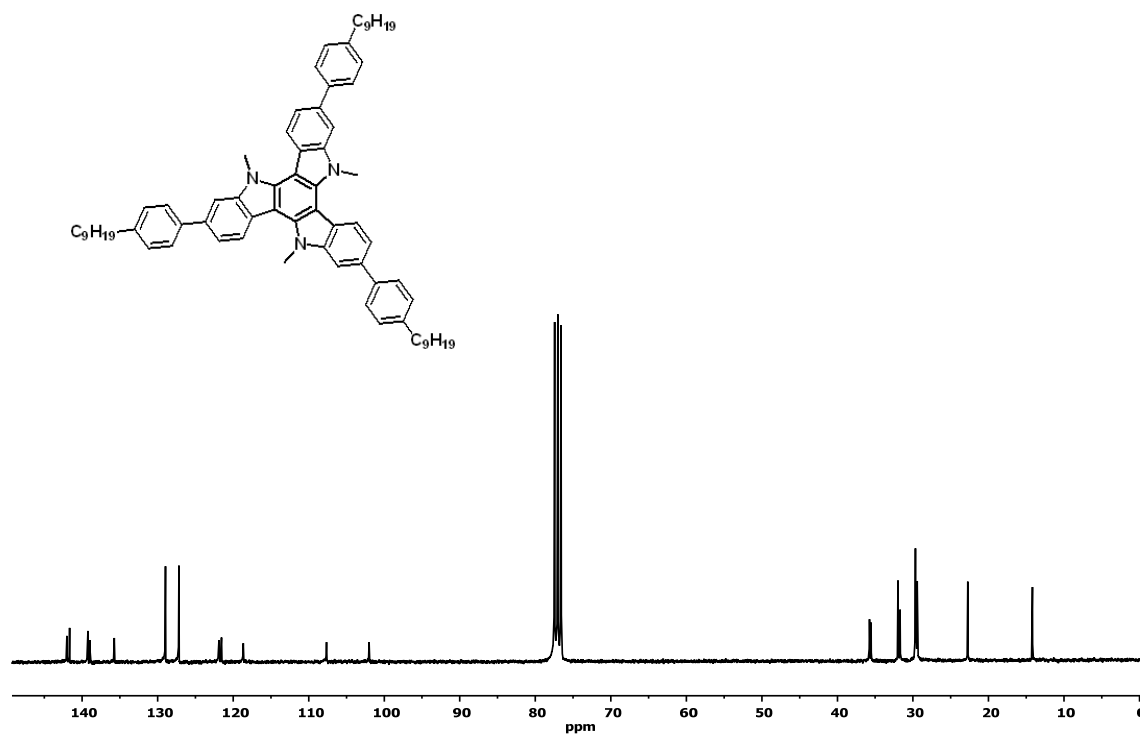
^{13}C -RMN (50 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **63**:



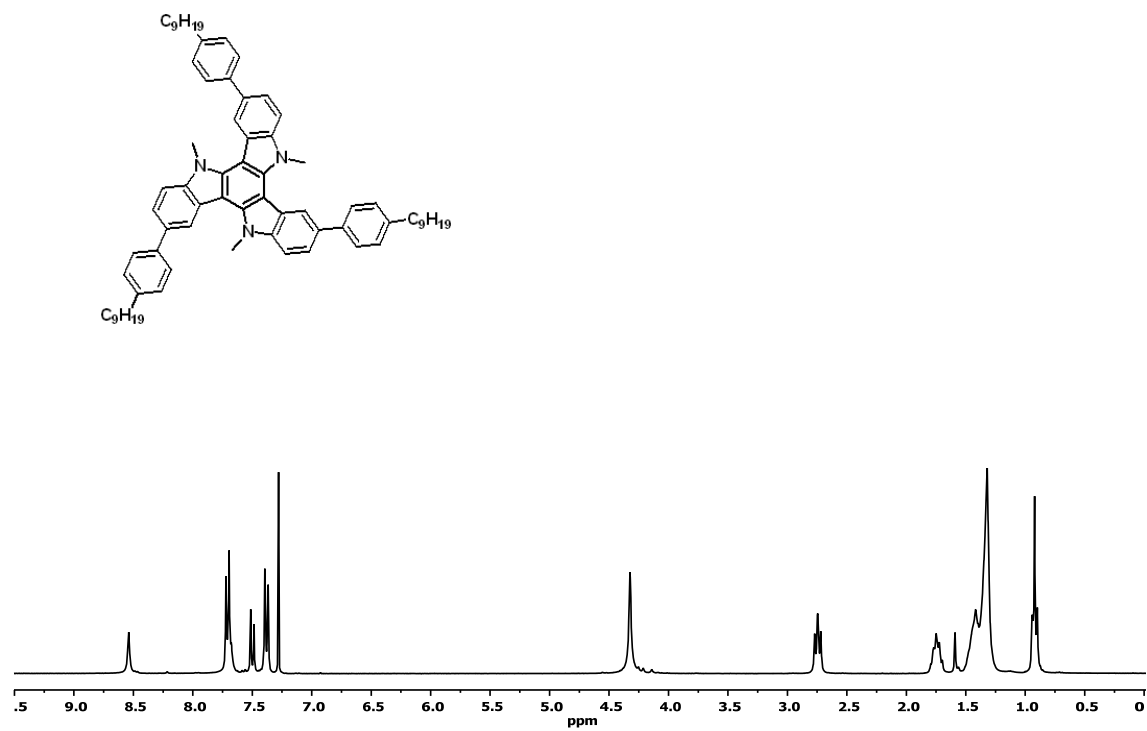
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **70**:



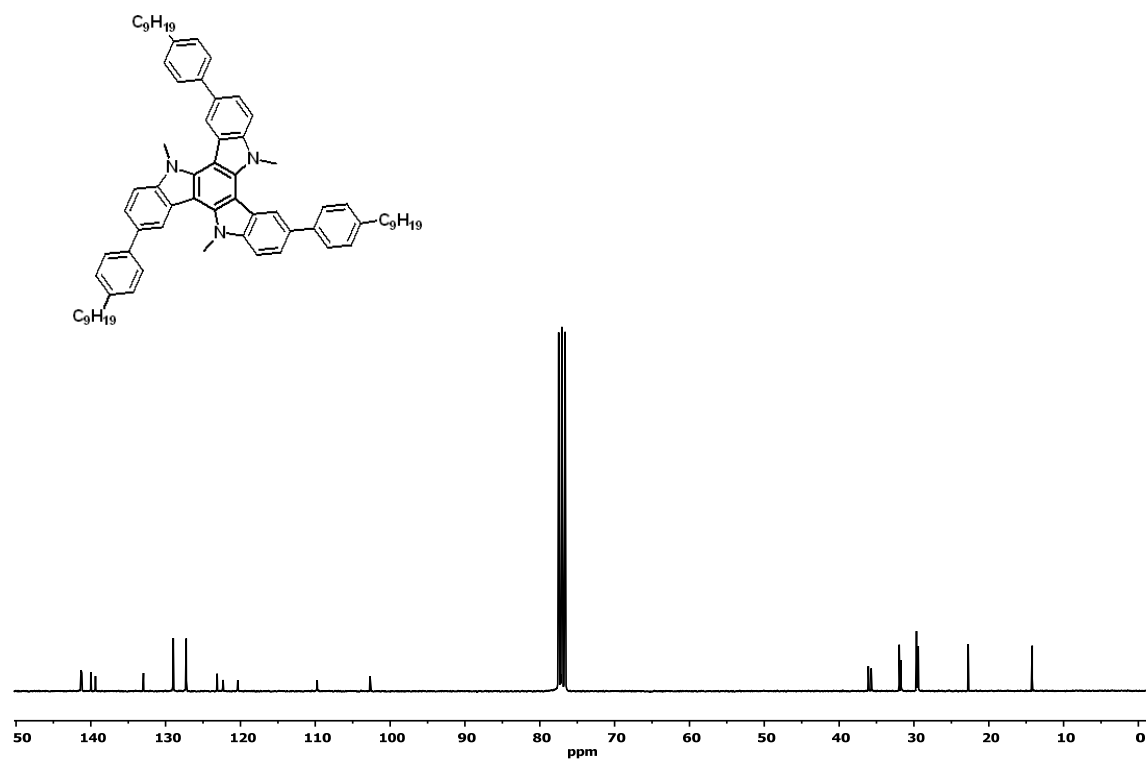
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **70**:



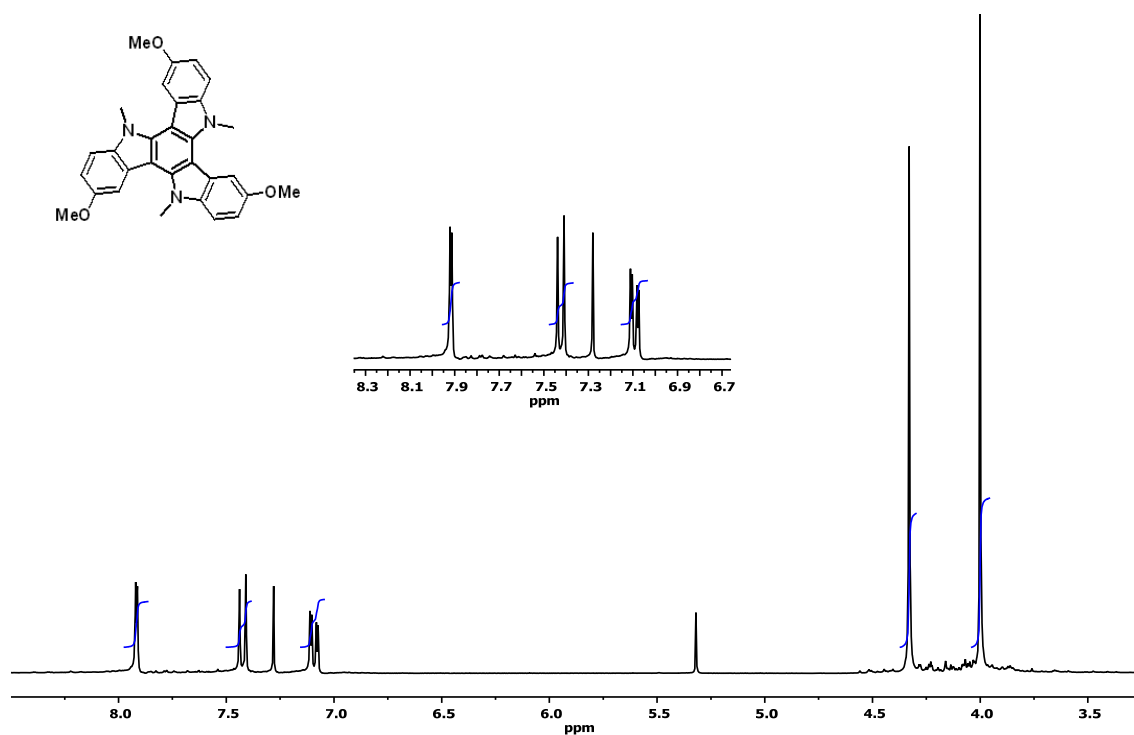
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 71:



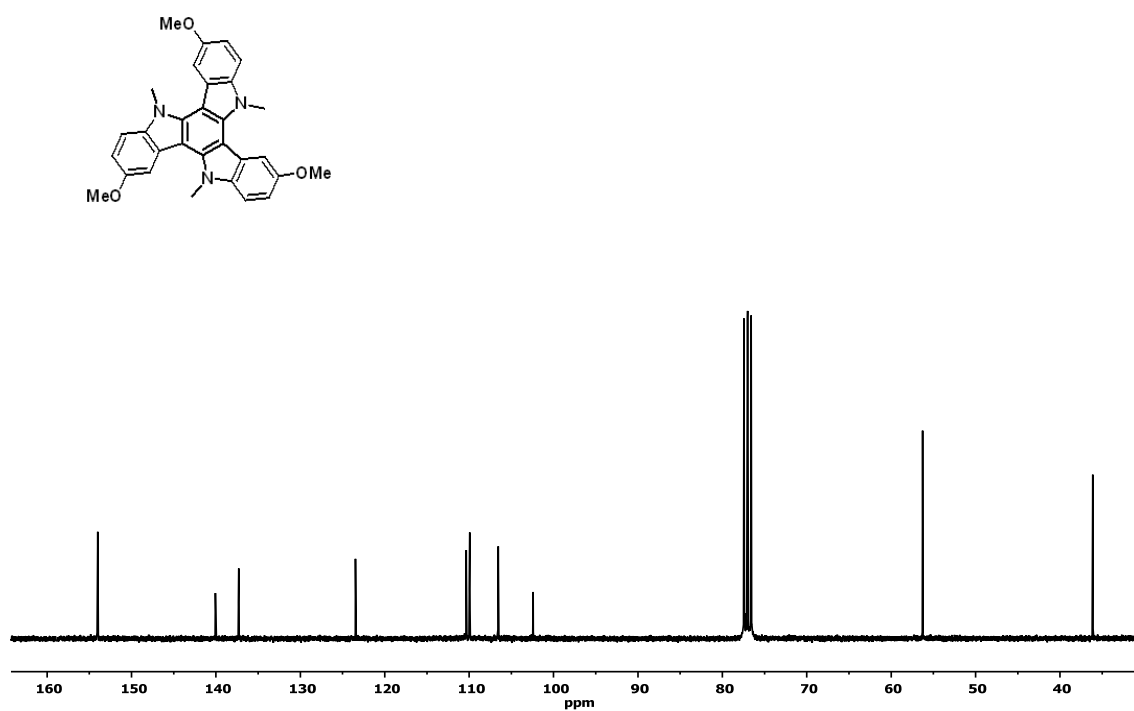
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 71:



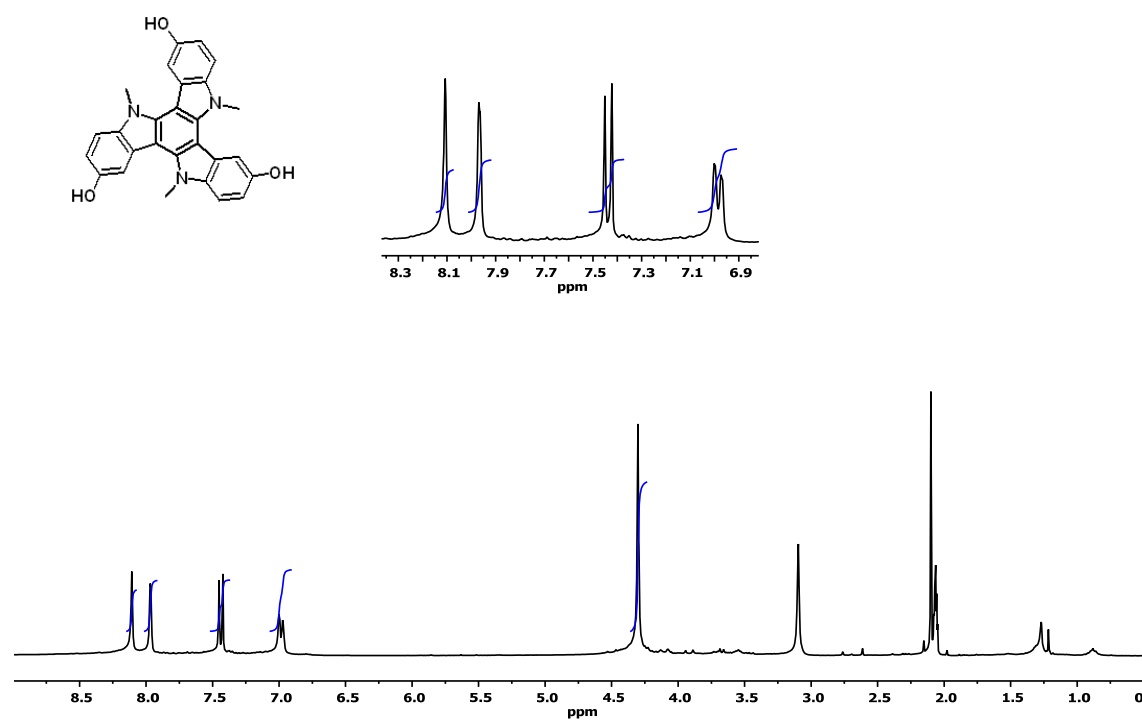
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **75**:



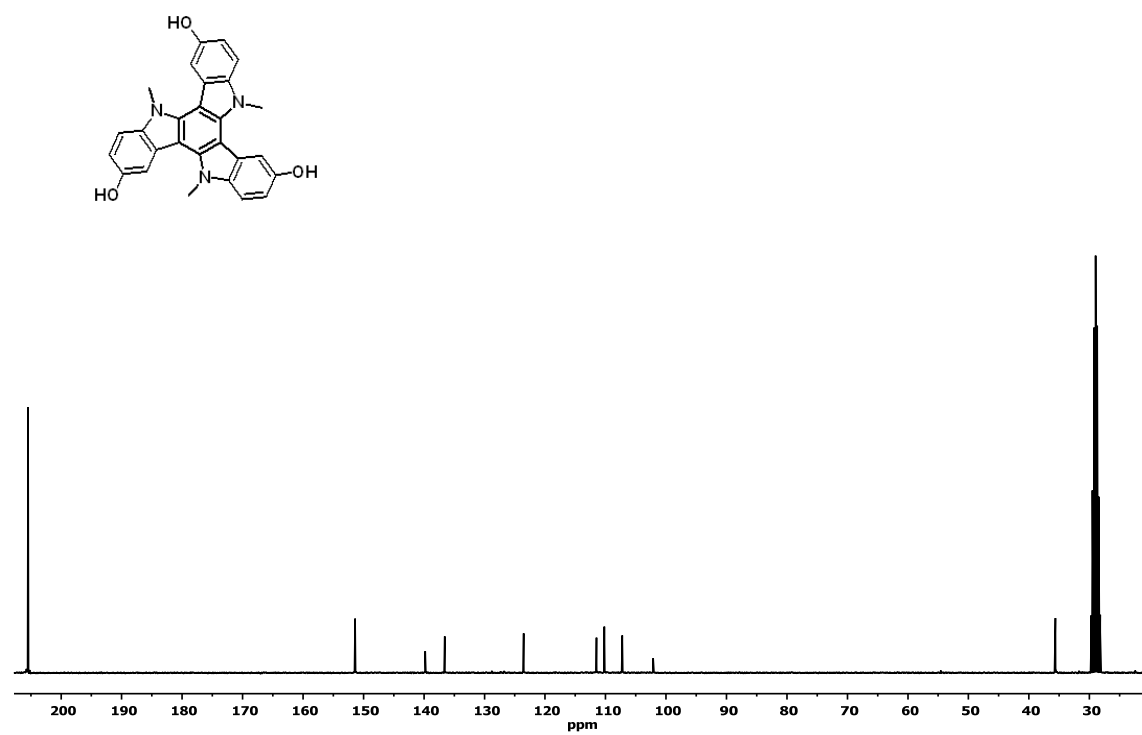
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **75**:



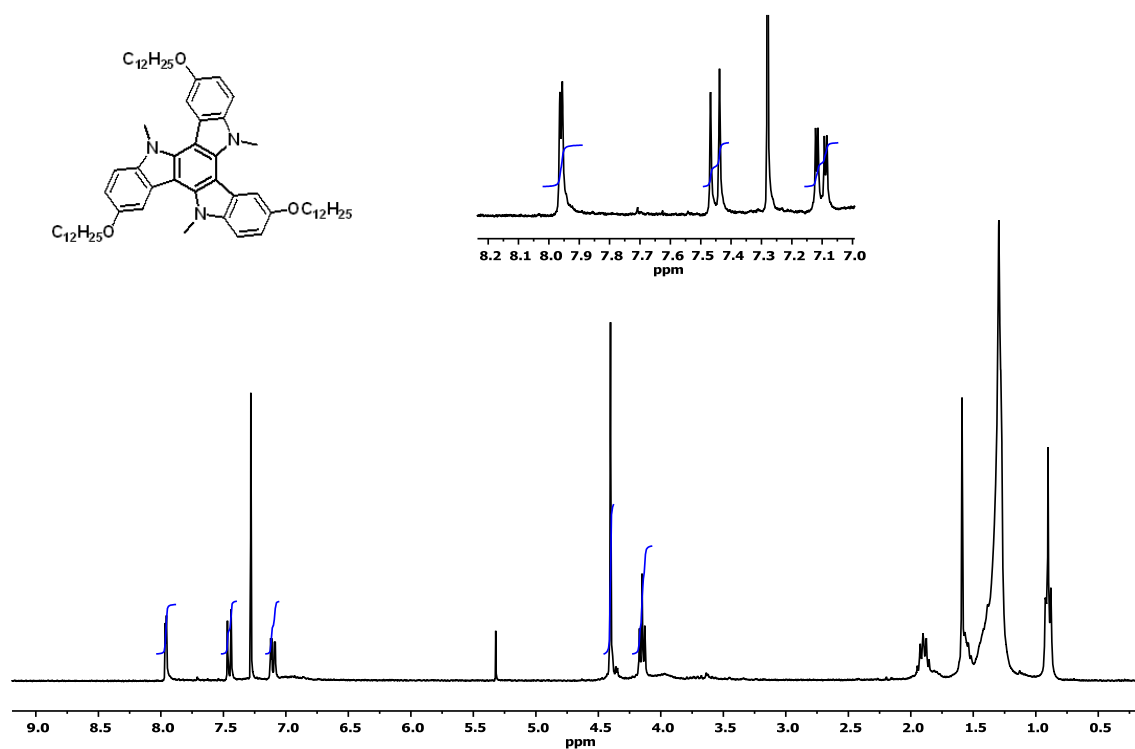
^1H -RMN (300 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C) **76**:



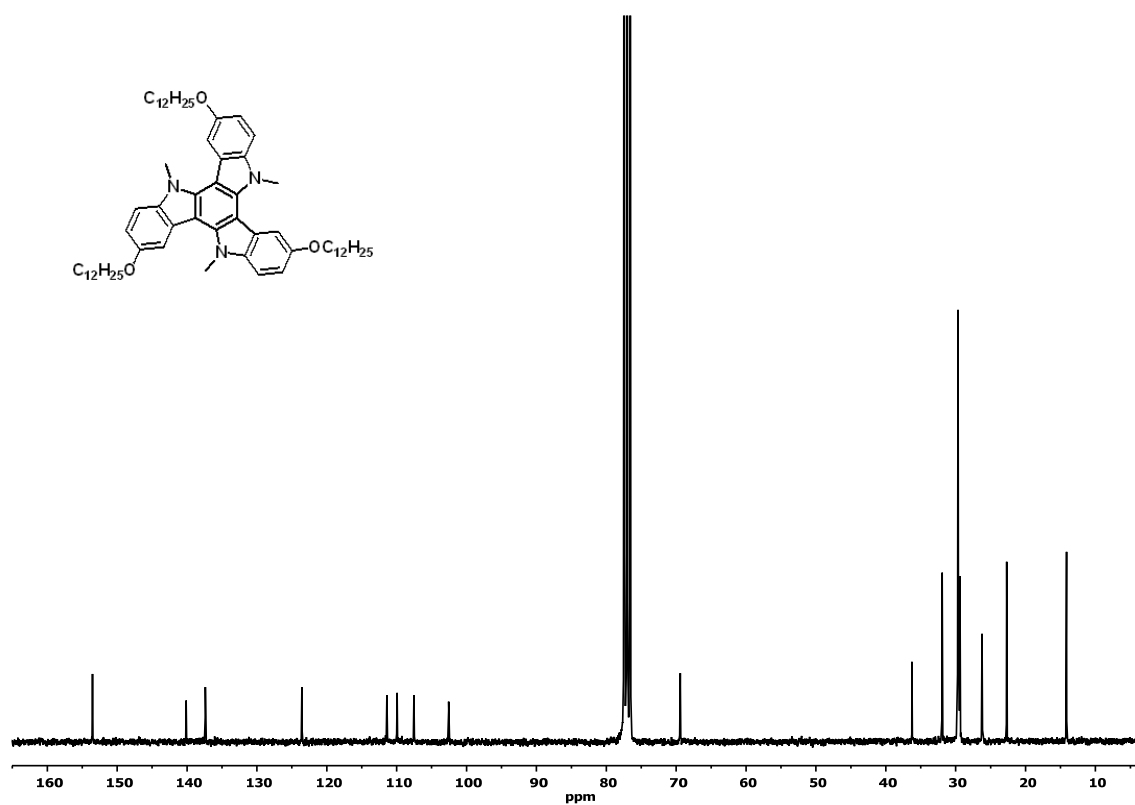
^{13}C -RMN (75 MHz, Acetona- d_6 , 25 °C) **76**:



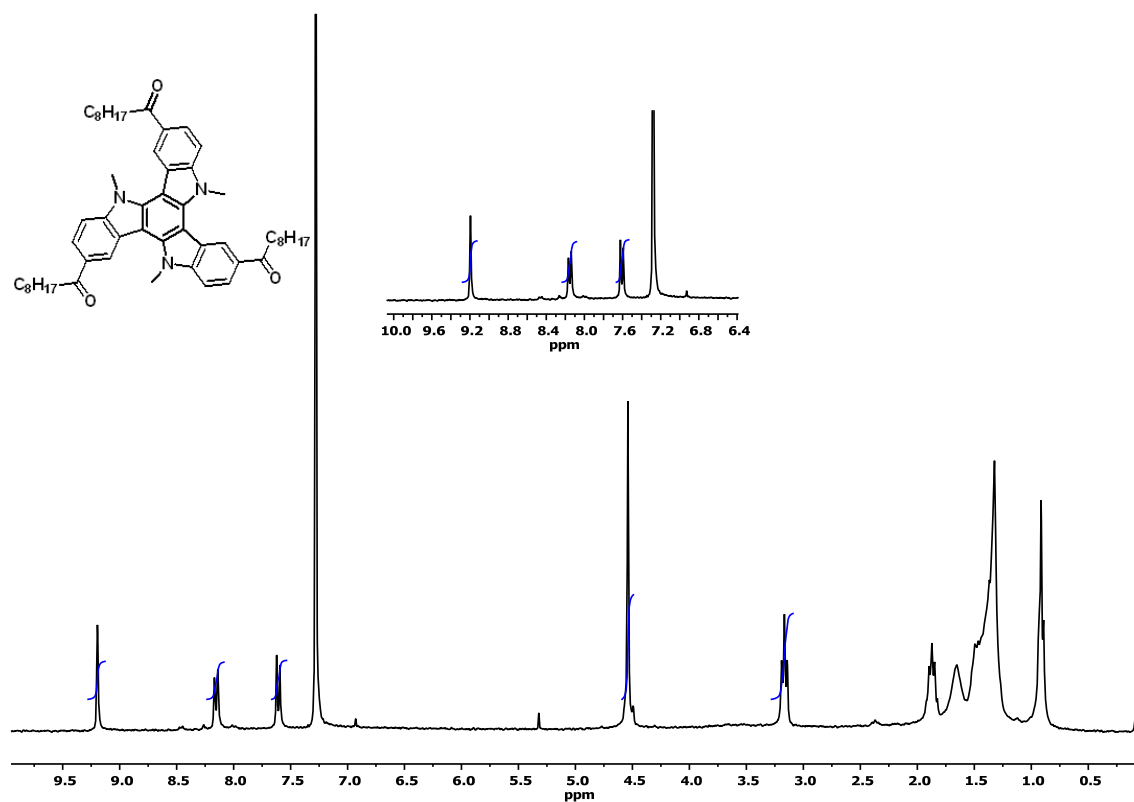
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 77:



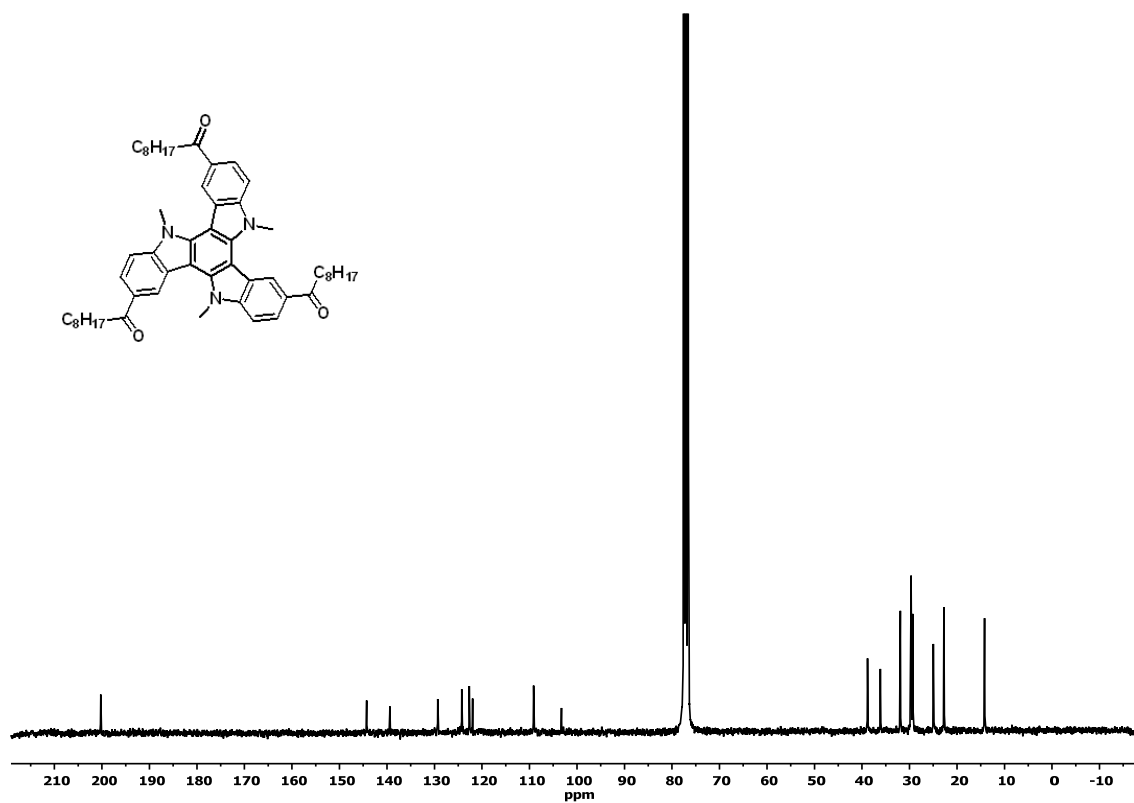
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 77:



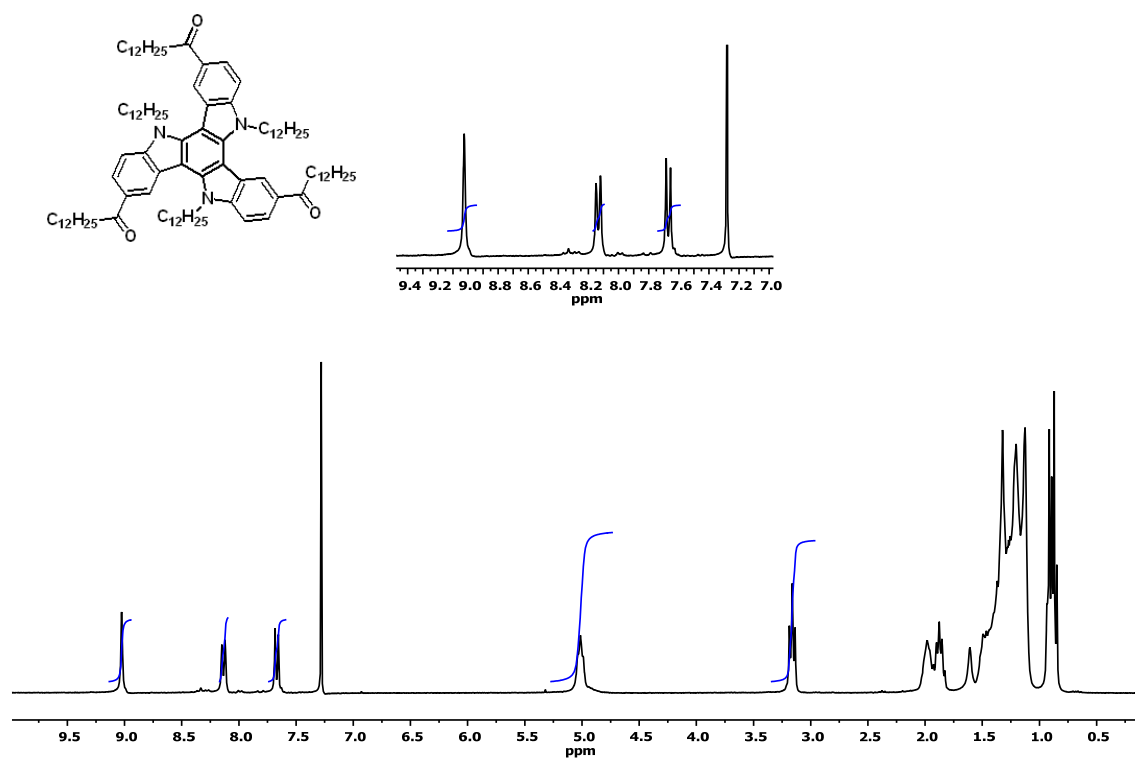
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **79**:



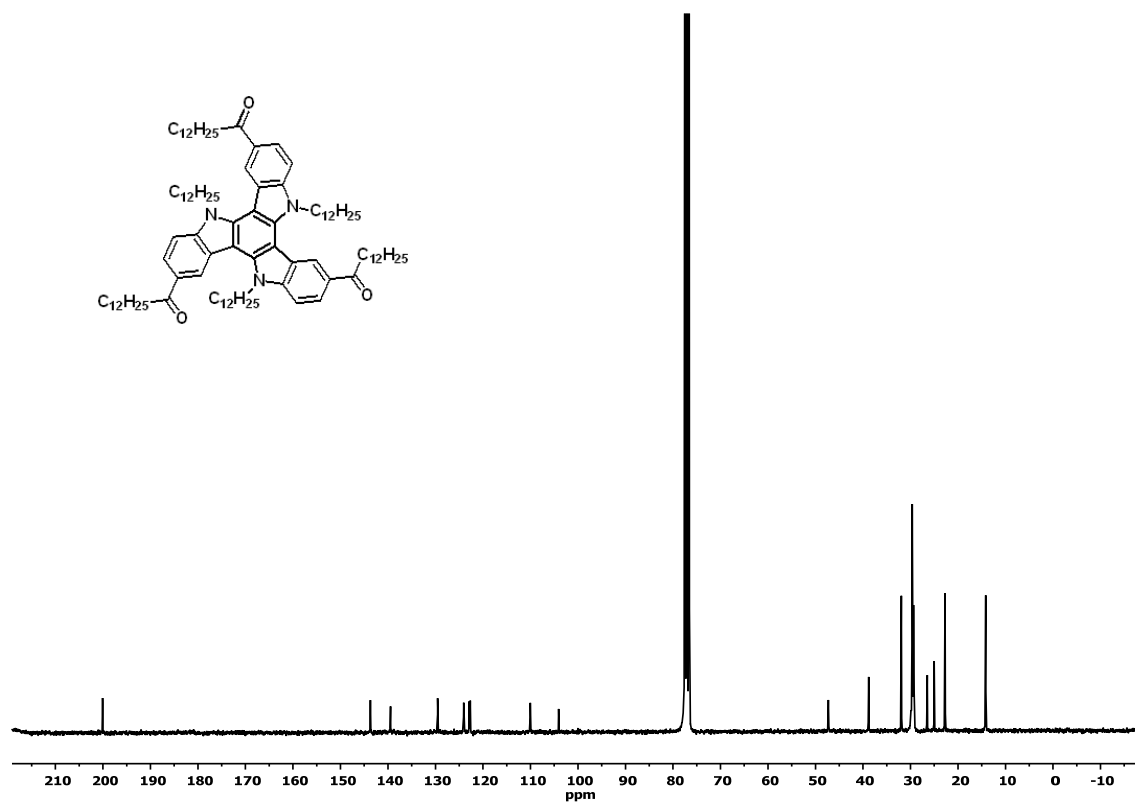
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **79**:



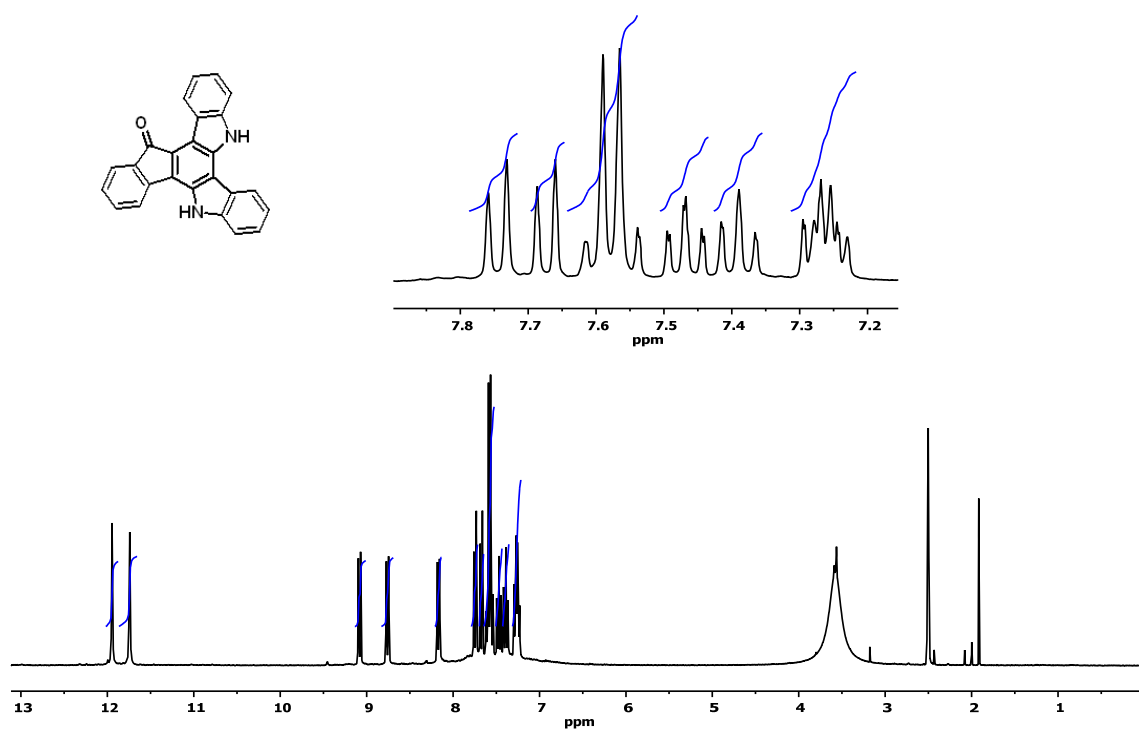
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **80**:



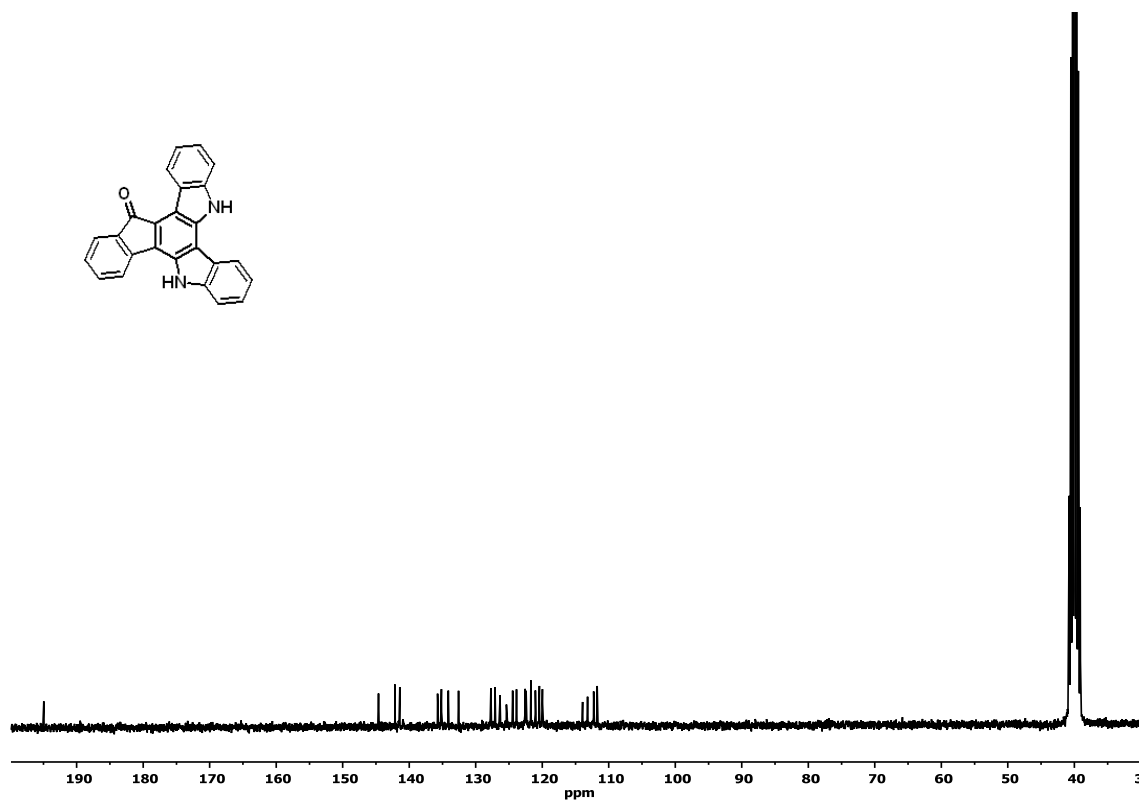
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **80**:

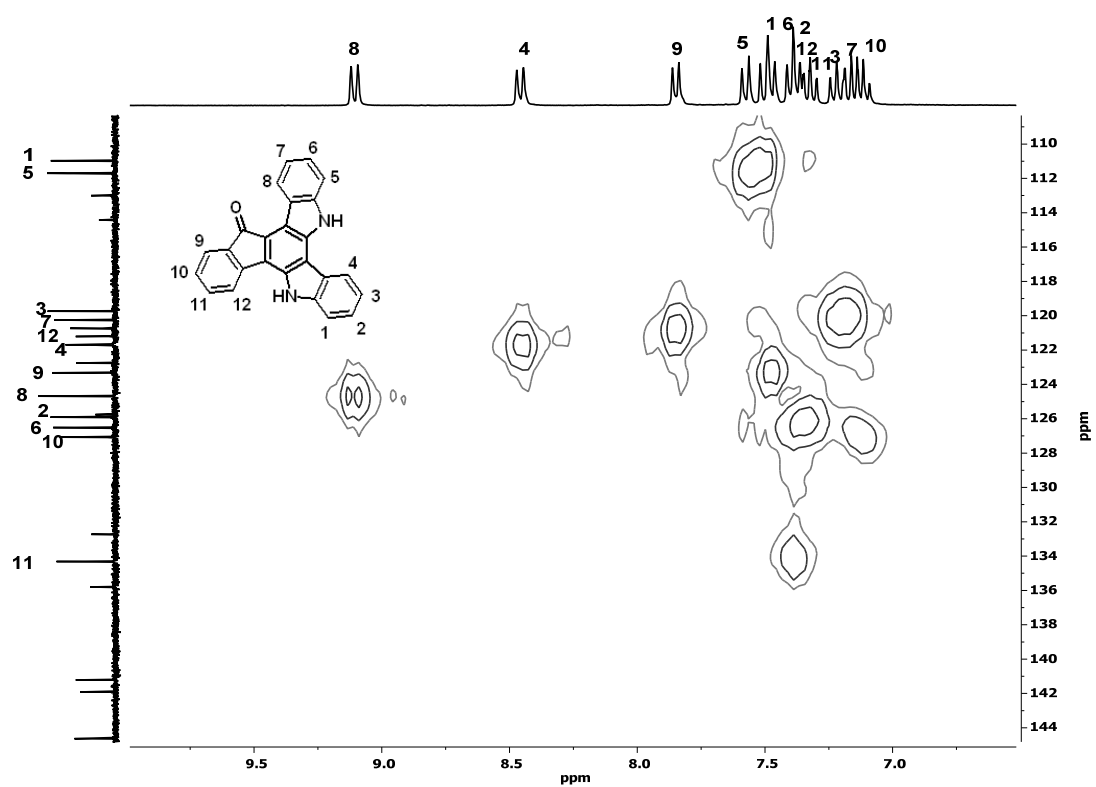
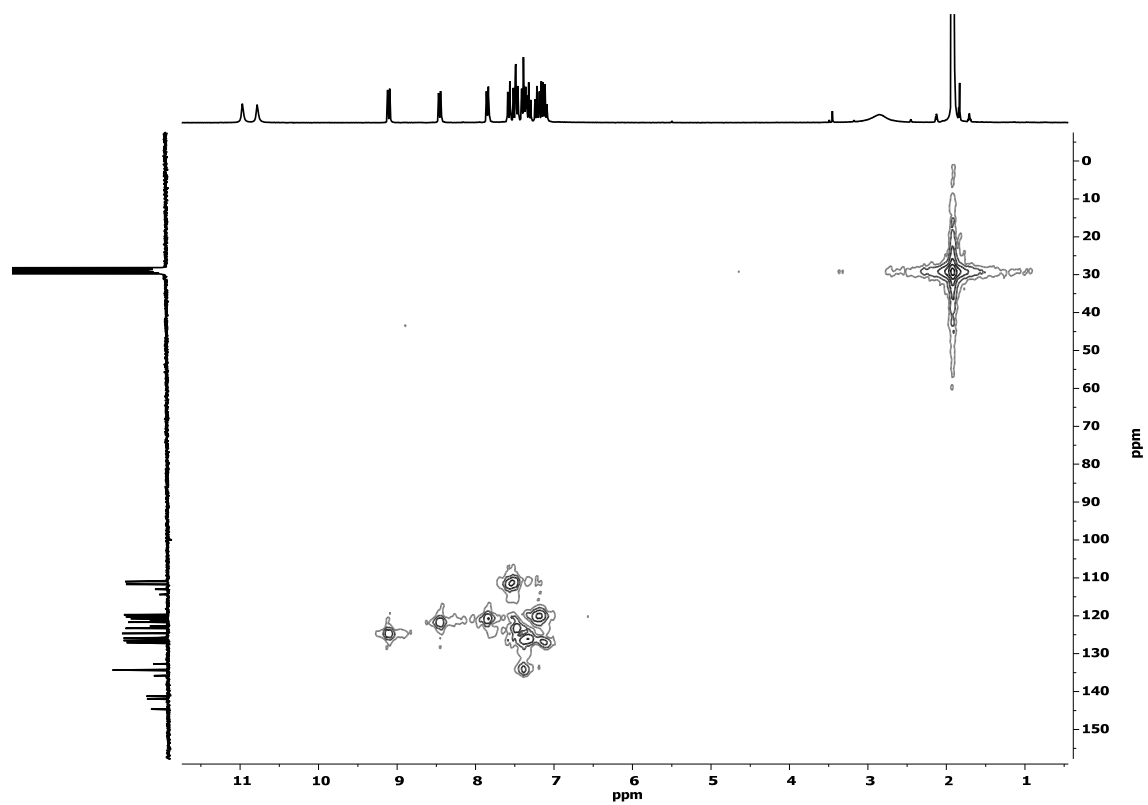


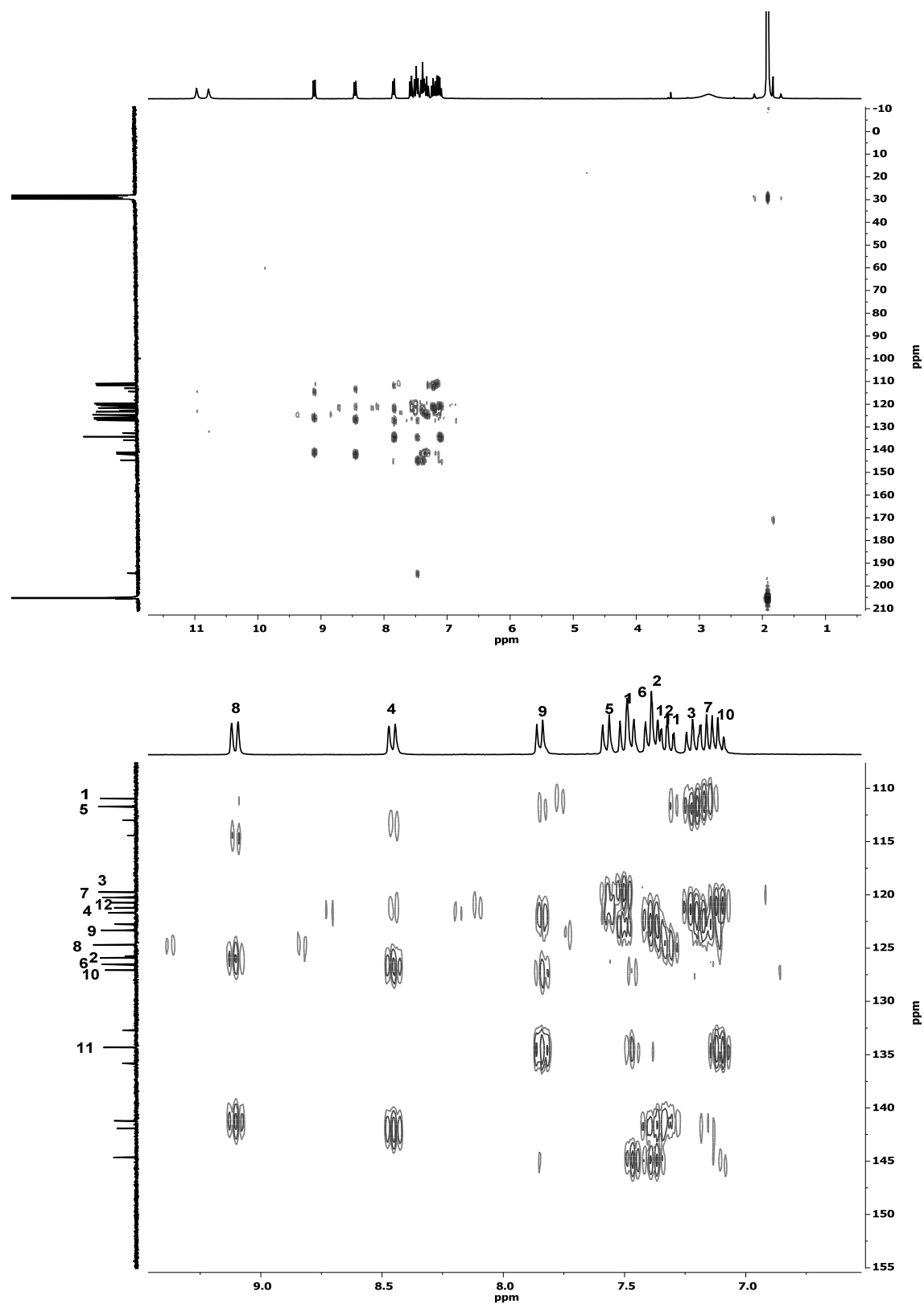
^1H -RMN (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) **81**:



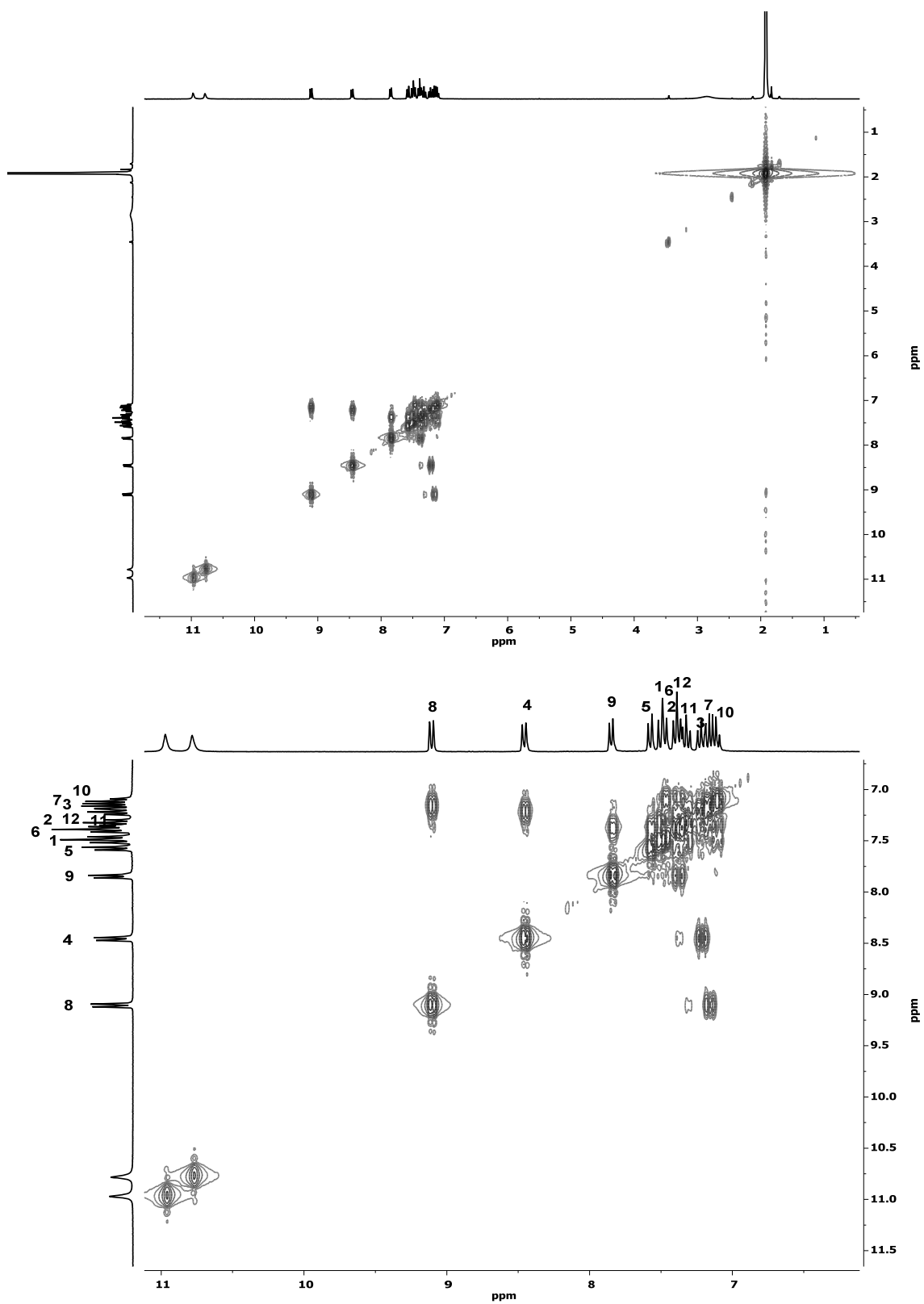
^{13}C -RMN (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) **81**:



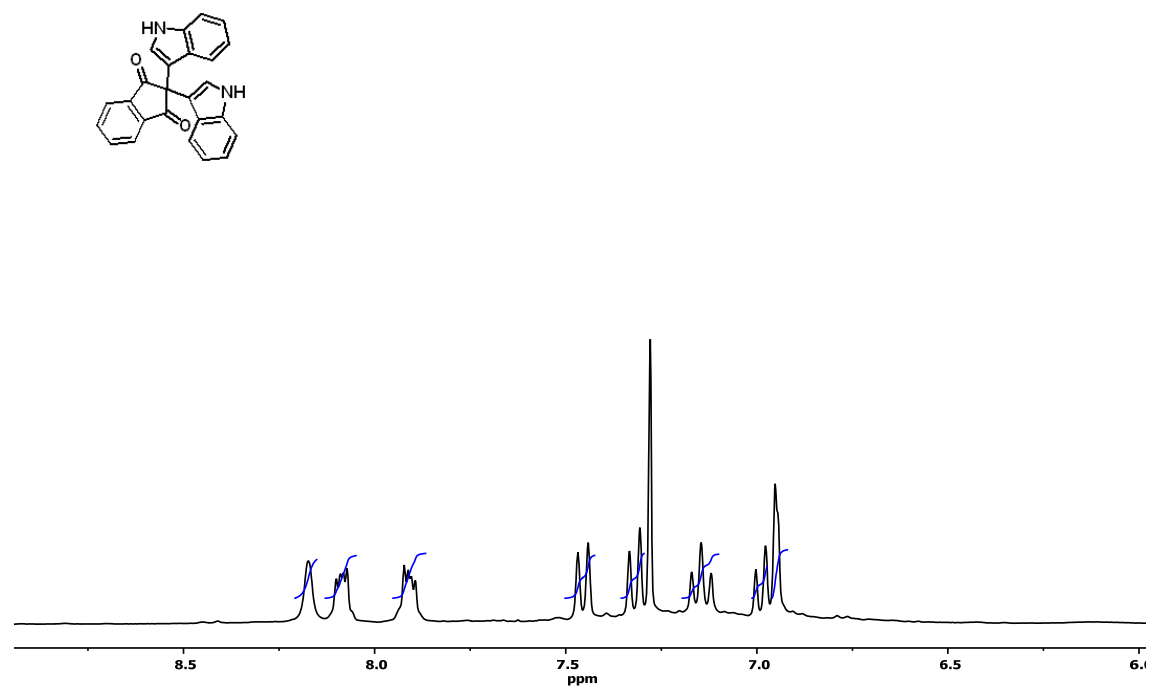
HMQC (300 MHz, CD₃COCD₃) **81**:

HMBC (300 MHz, CD₃COCD₃) **81**:

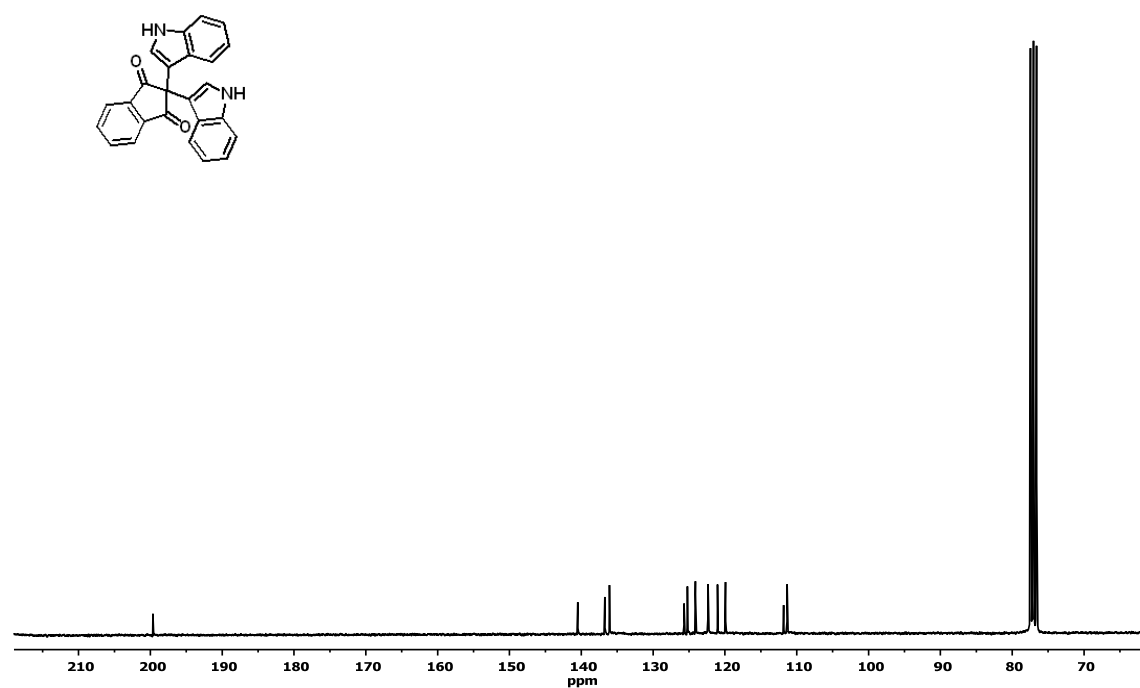
COSY (300 MHz, CD₃COCD₃) **81**:



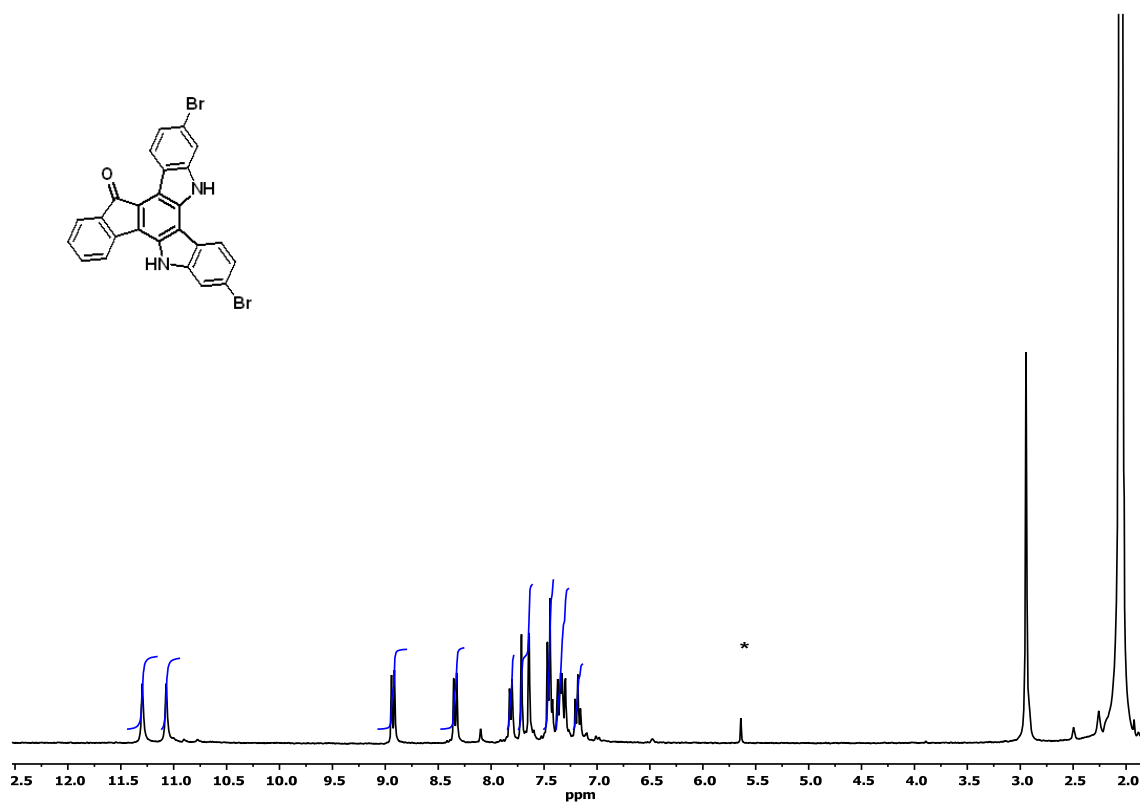
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **82**:



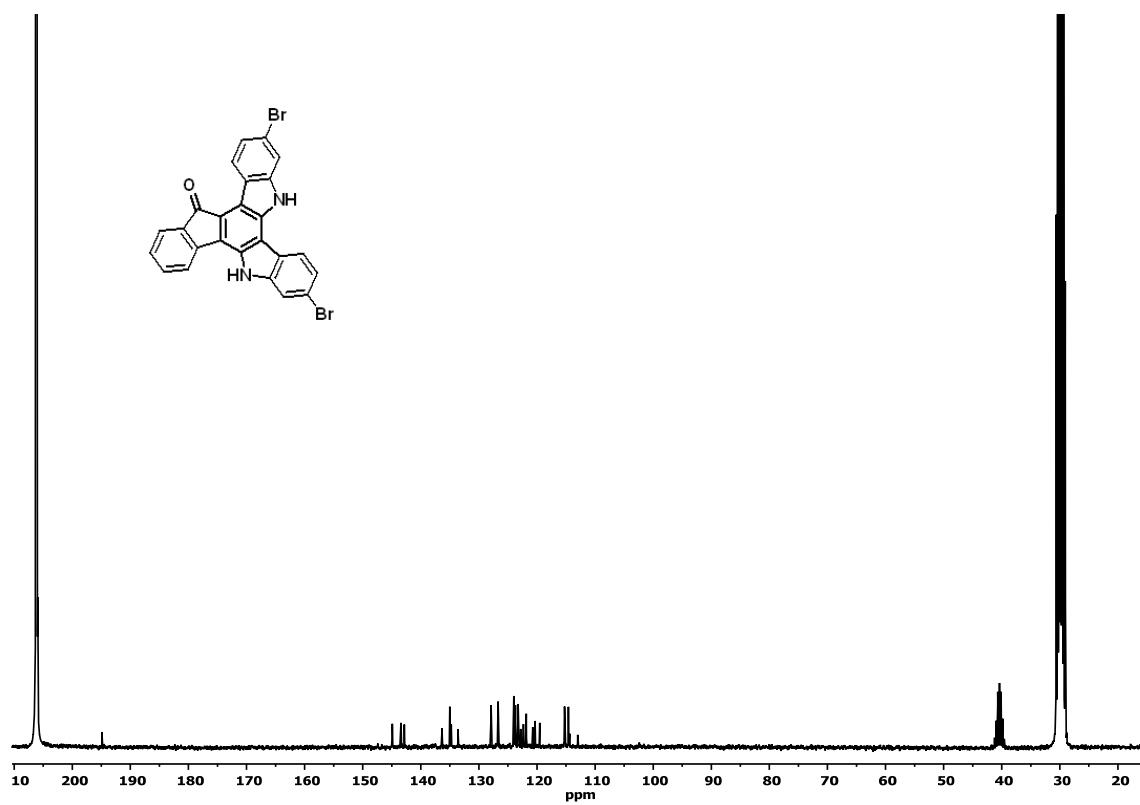
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **82**:



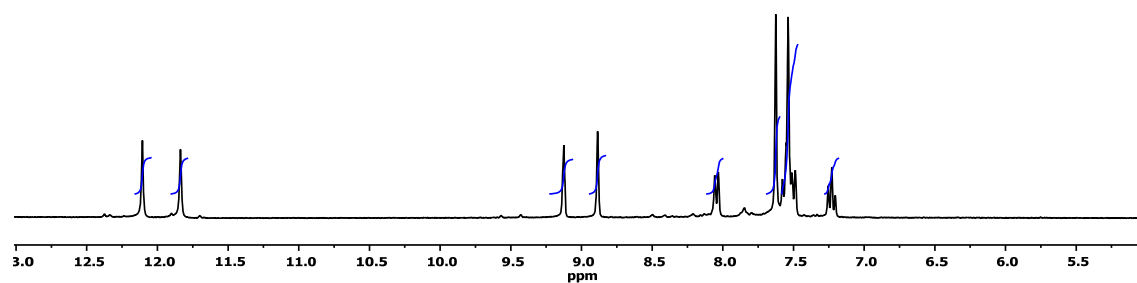
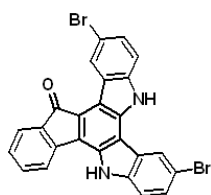
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **83**:



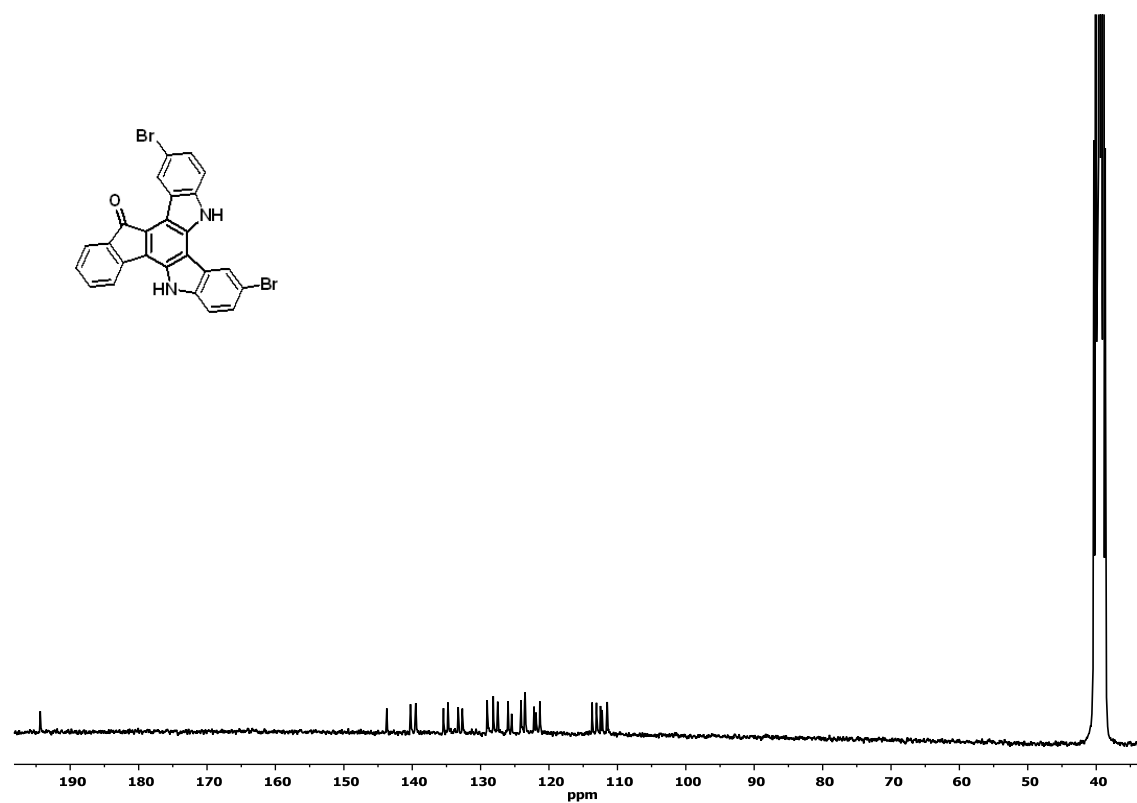
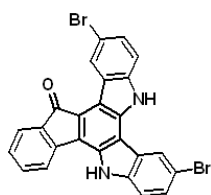
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **83**:



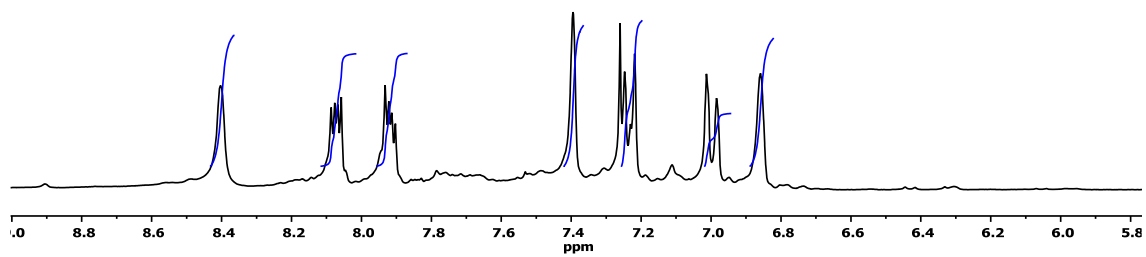
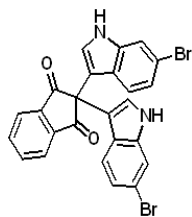
^1H -RMN (300 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) **84**:



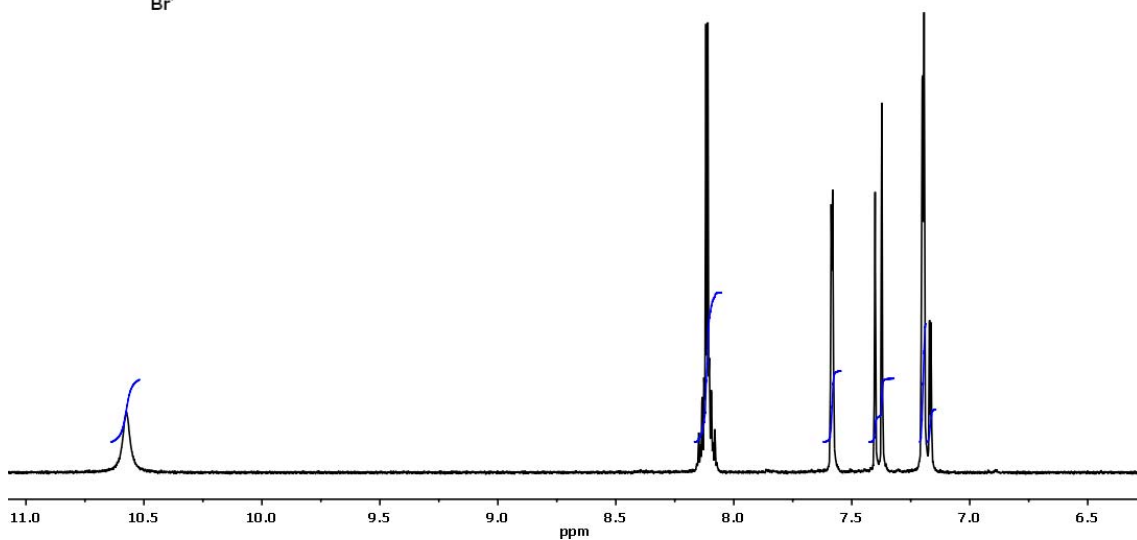
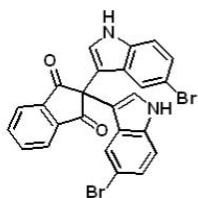
^{13}C -RMN (75 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) **84**:



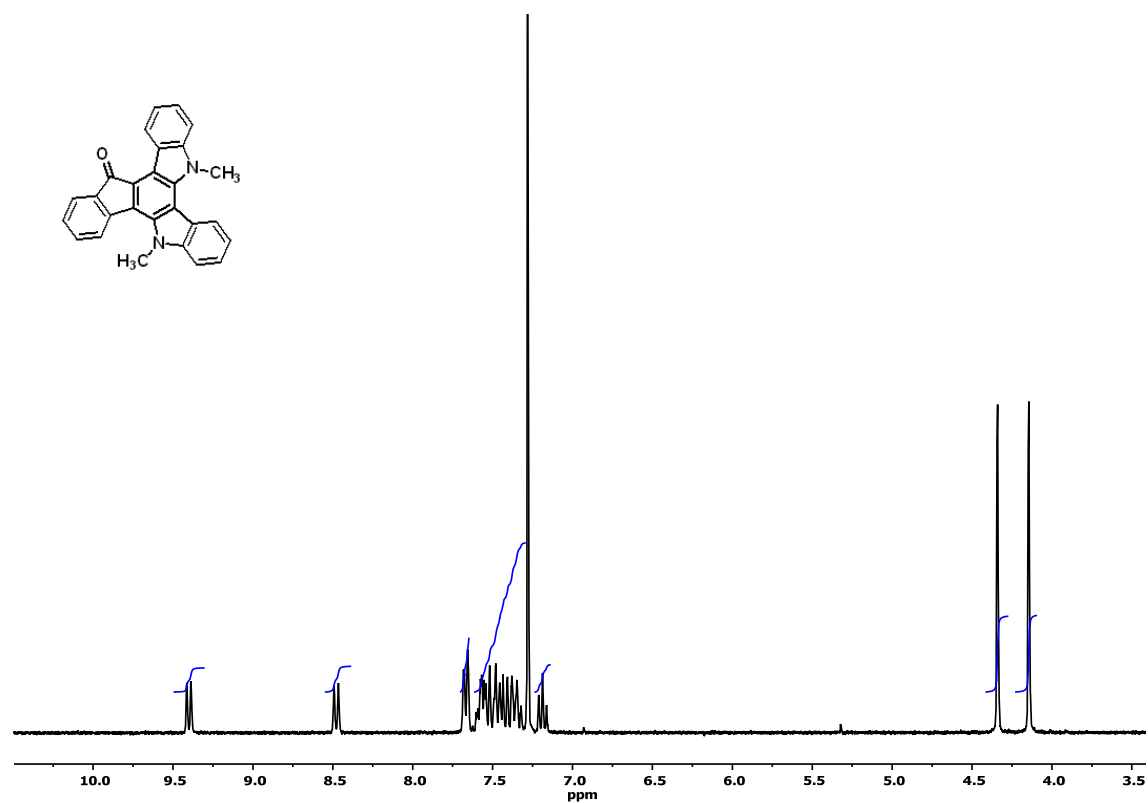
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **85**:



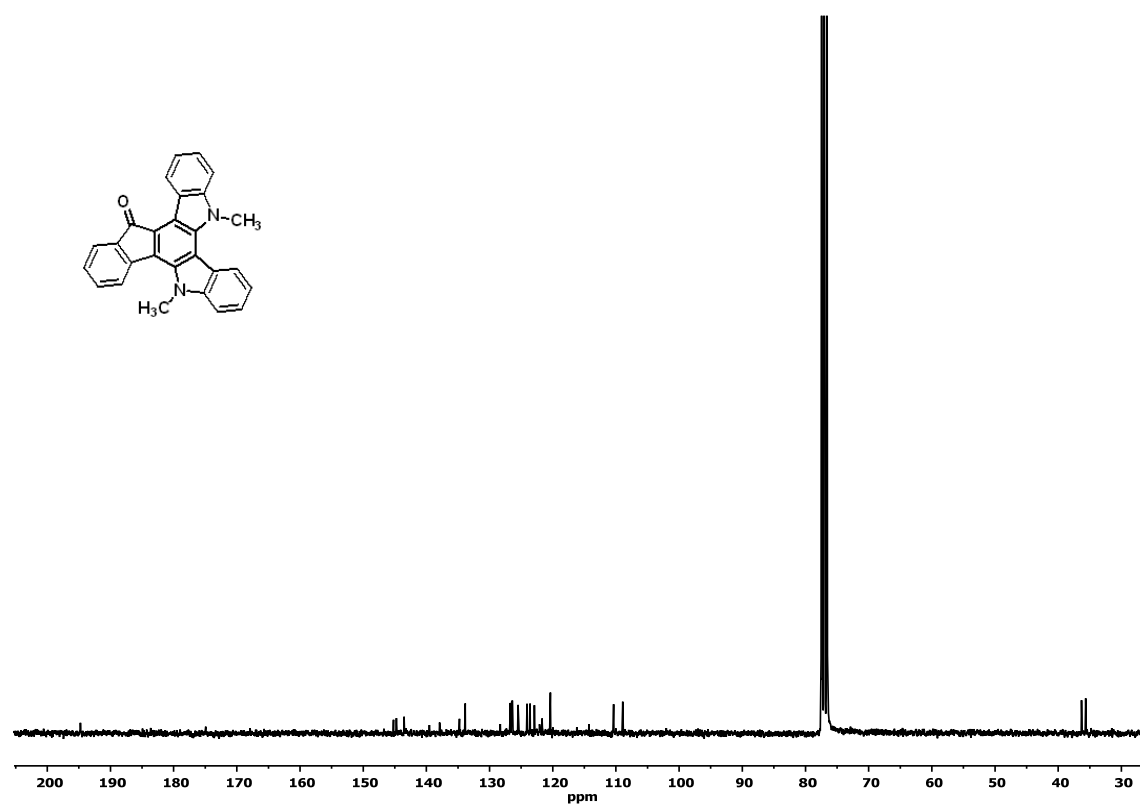
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **86**:



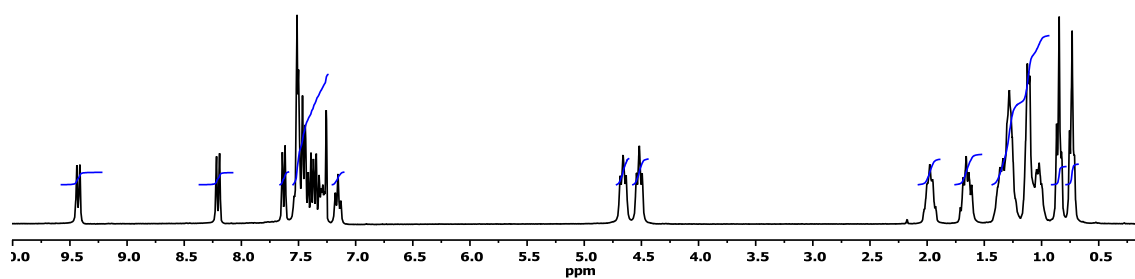
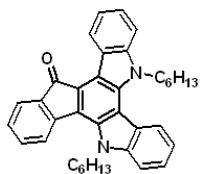
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **87**:



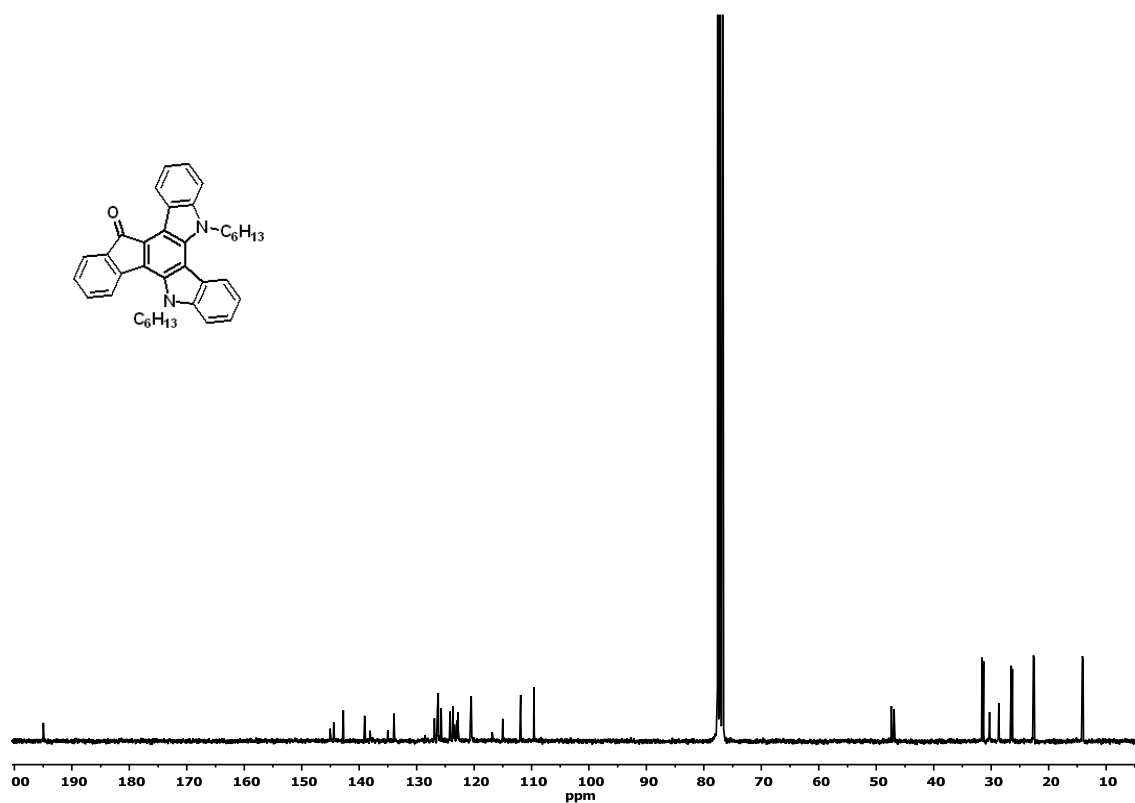
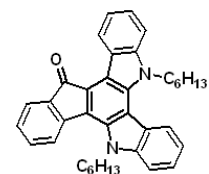
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **87**:



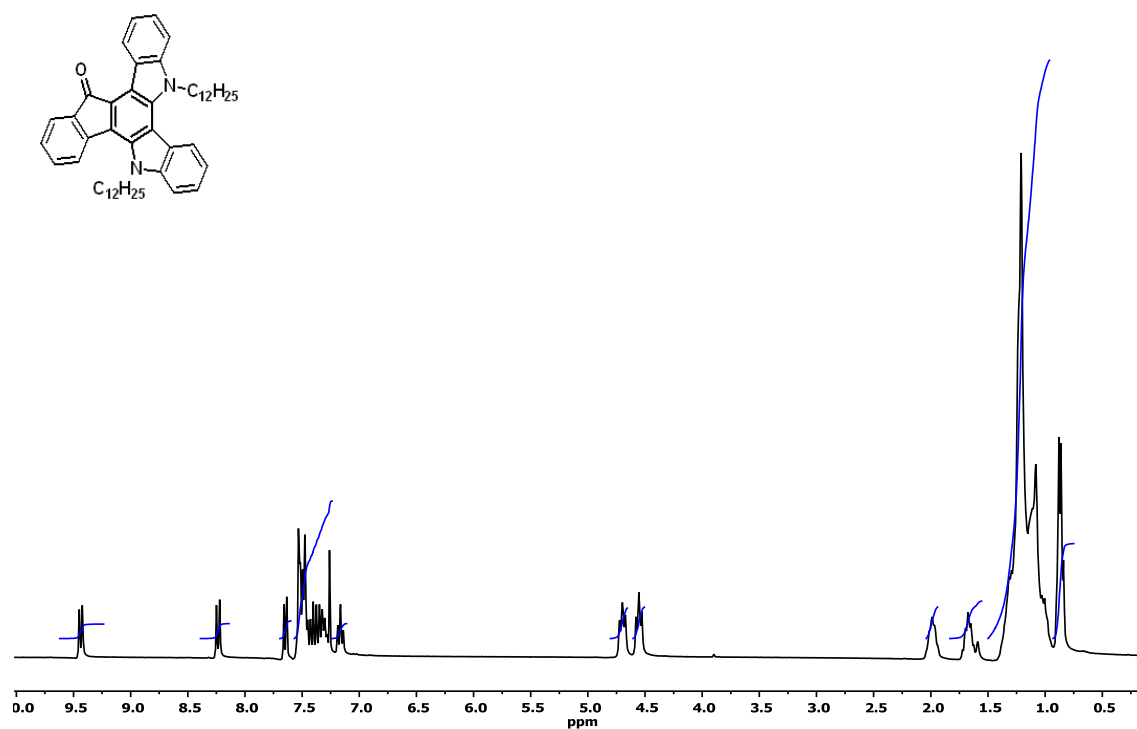
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **88**:



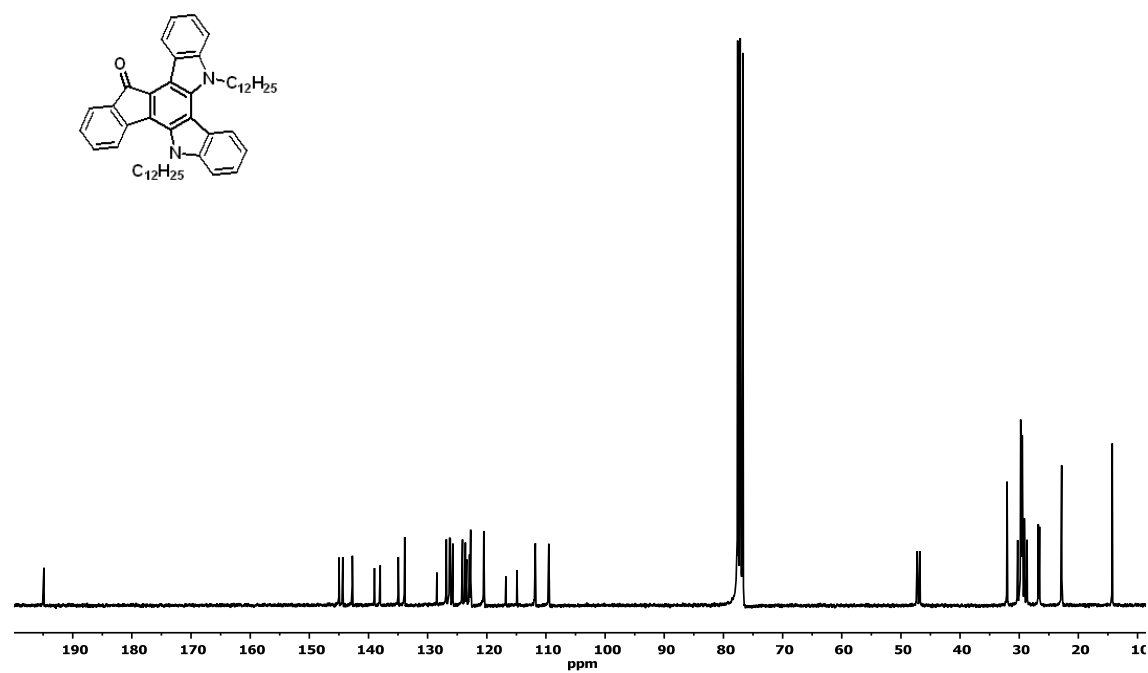
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **88**:

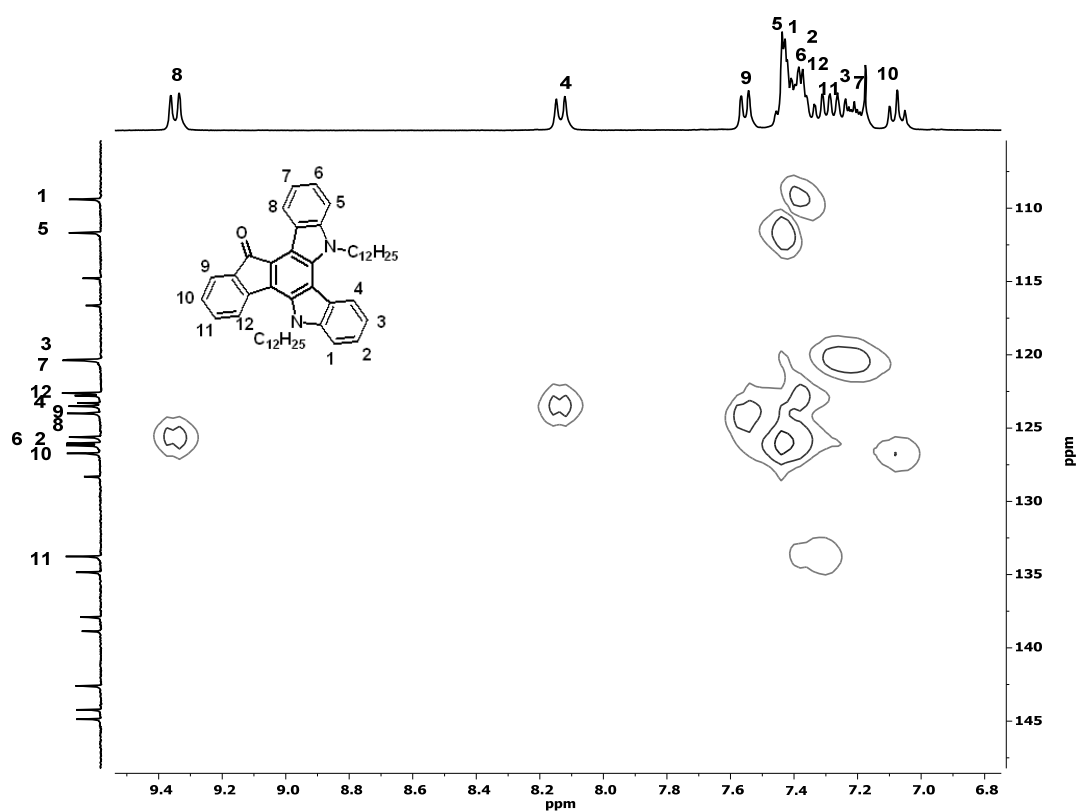
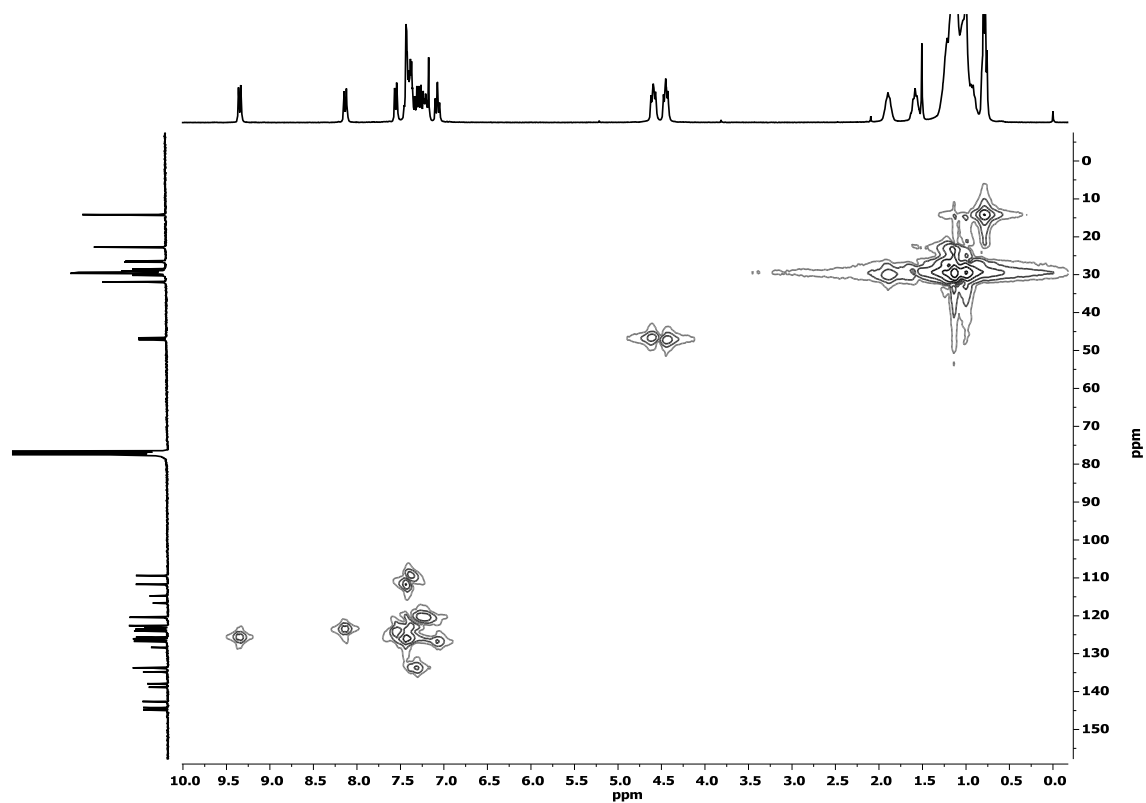


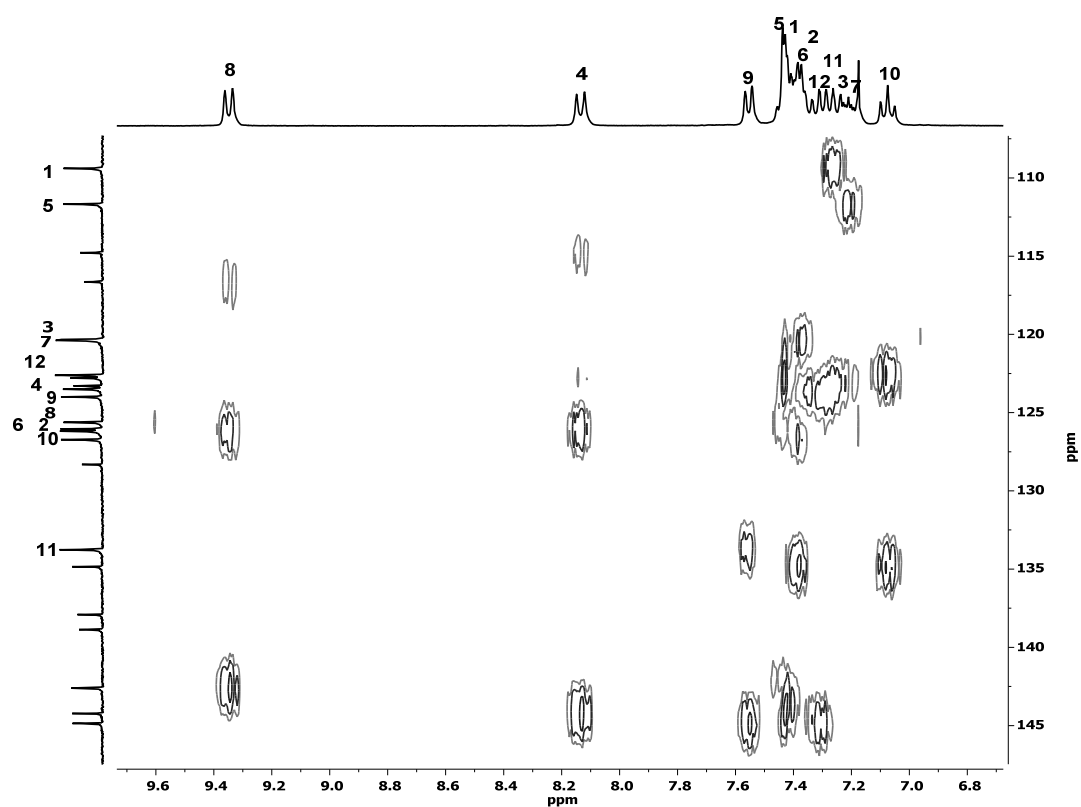
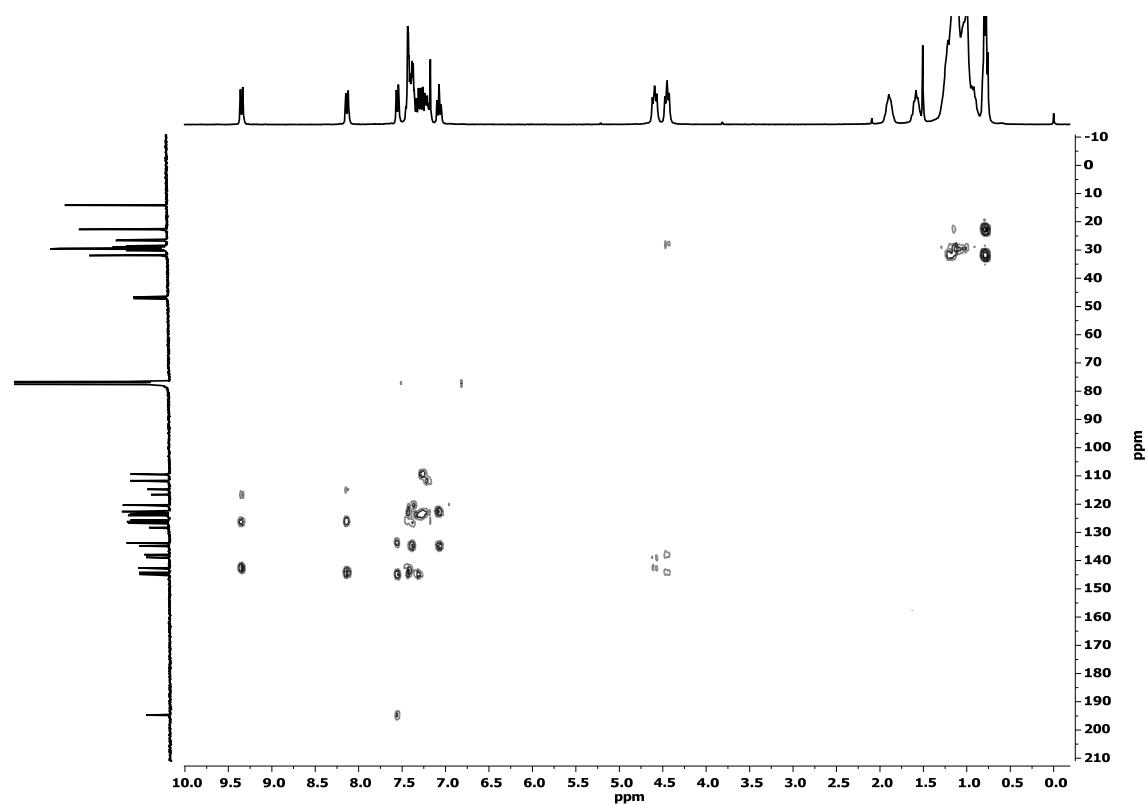
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **89**:

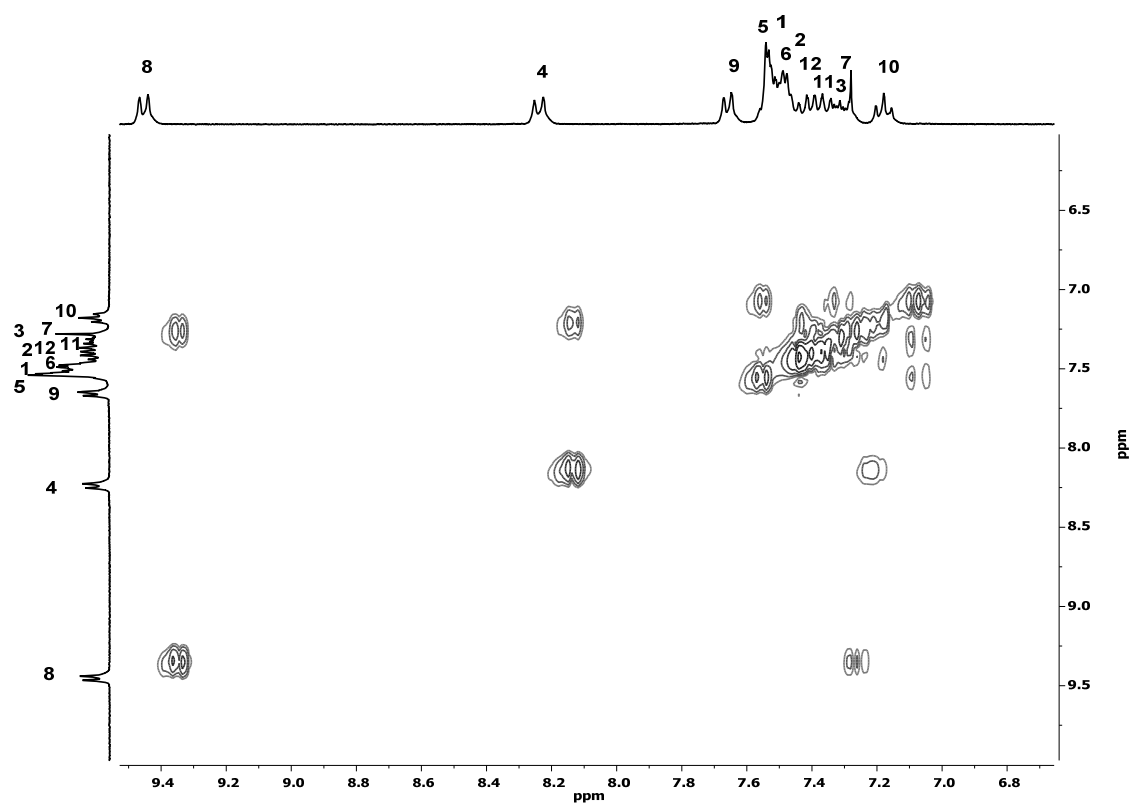
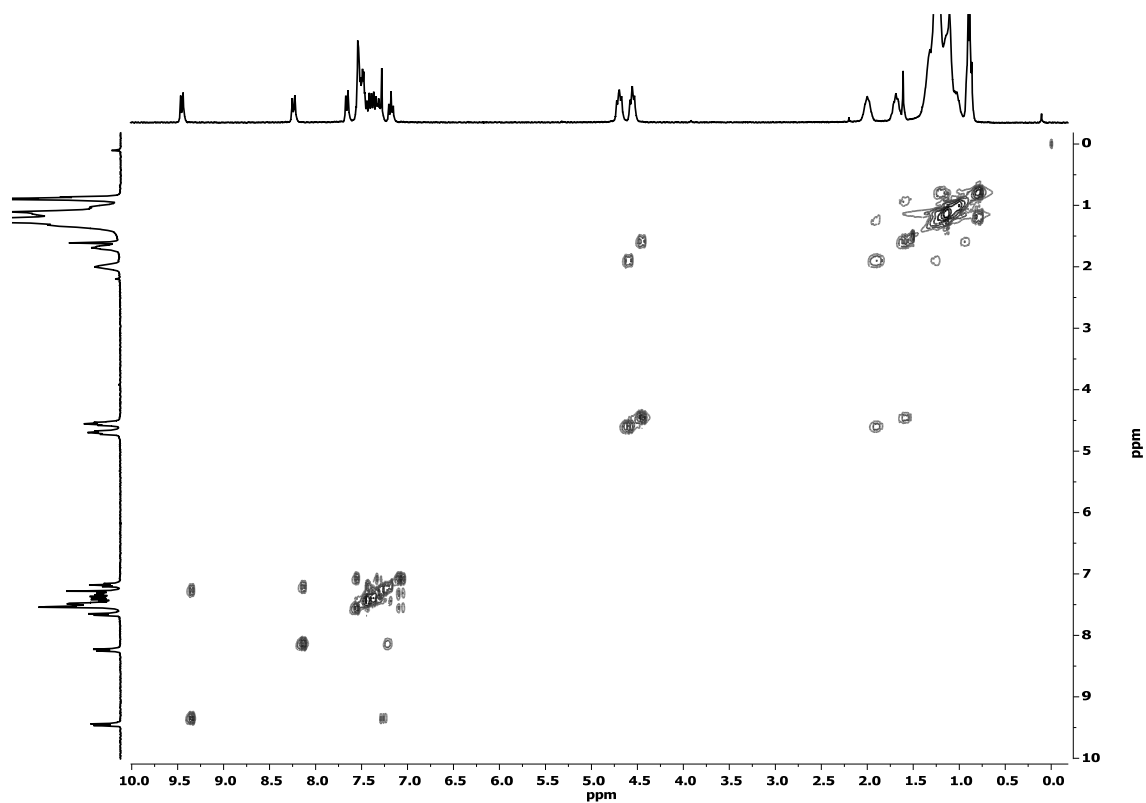


^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **89**:

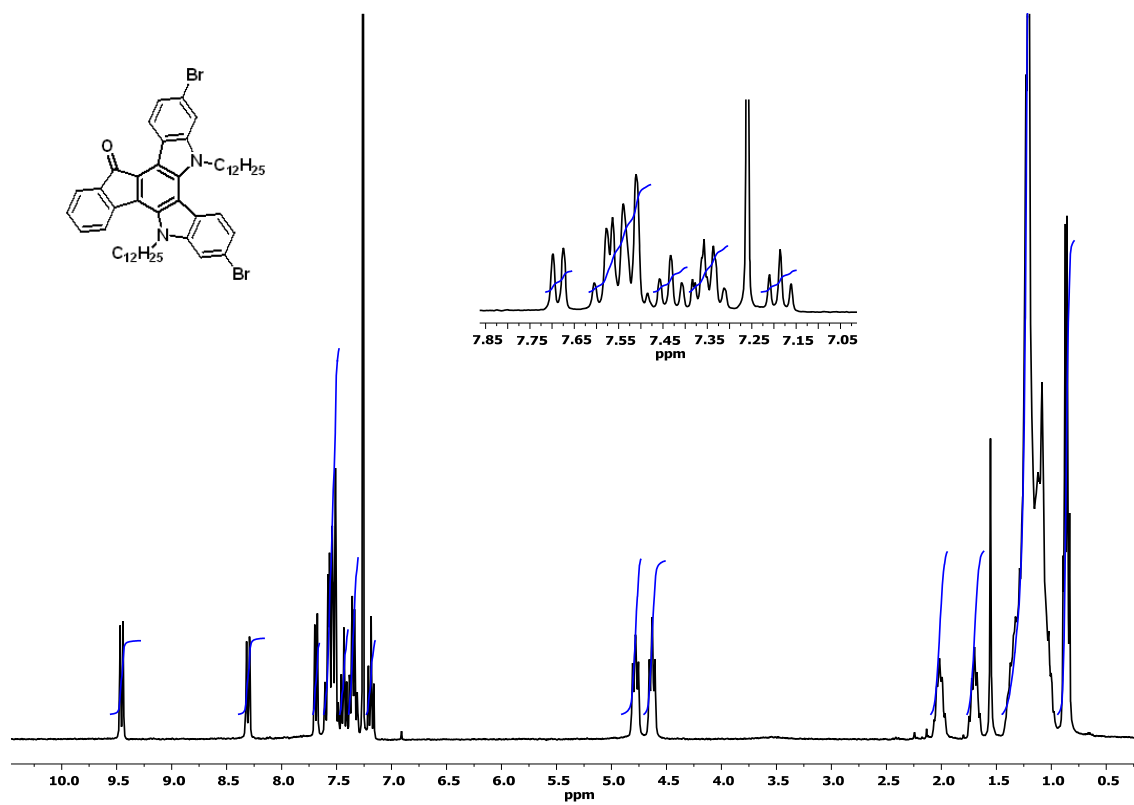


HMQC (300 MHz, CDCl₃) **89**:

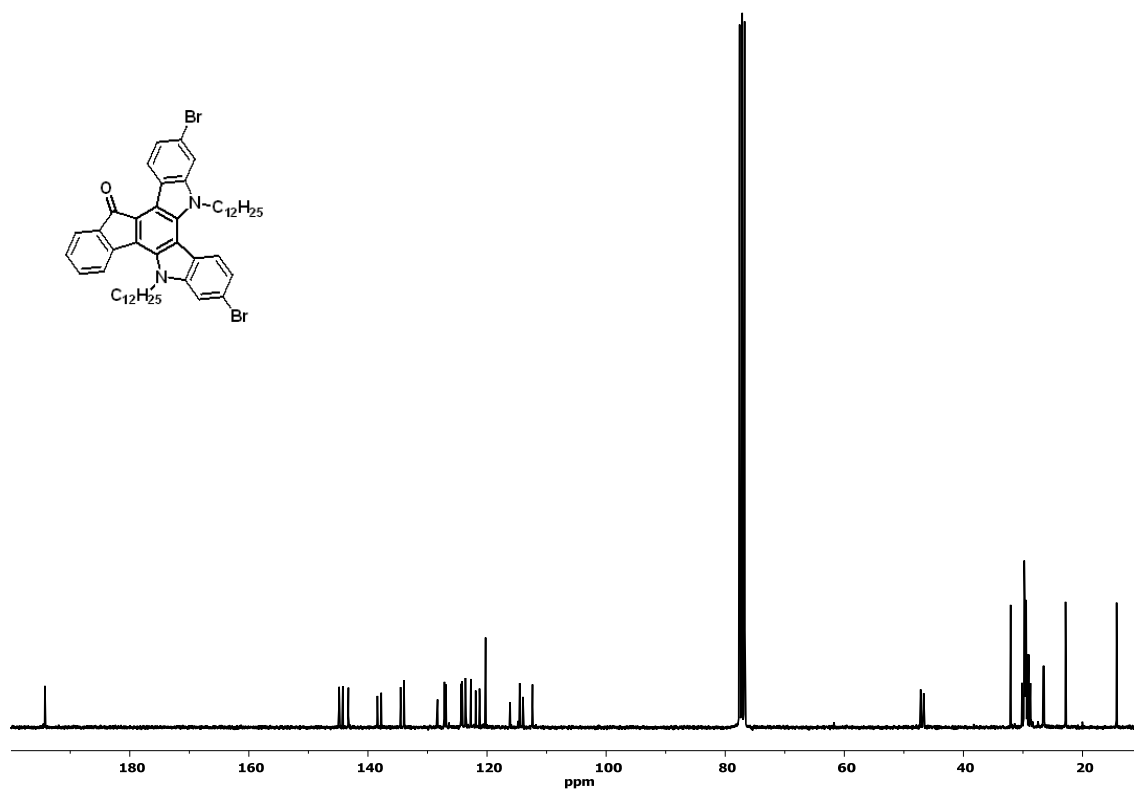
HMBC (300 MHz, CDCl₃) **89**:

COSY (300 MHz, CDCl₃) **89**:

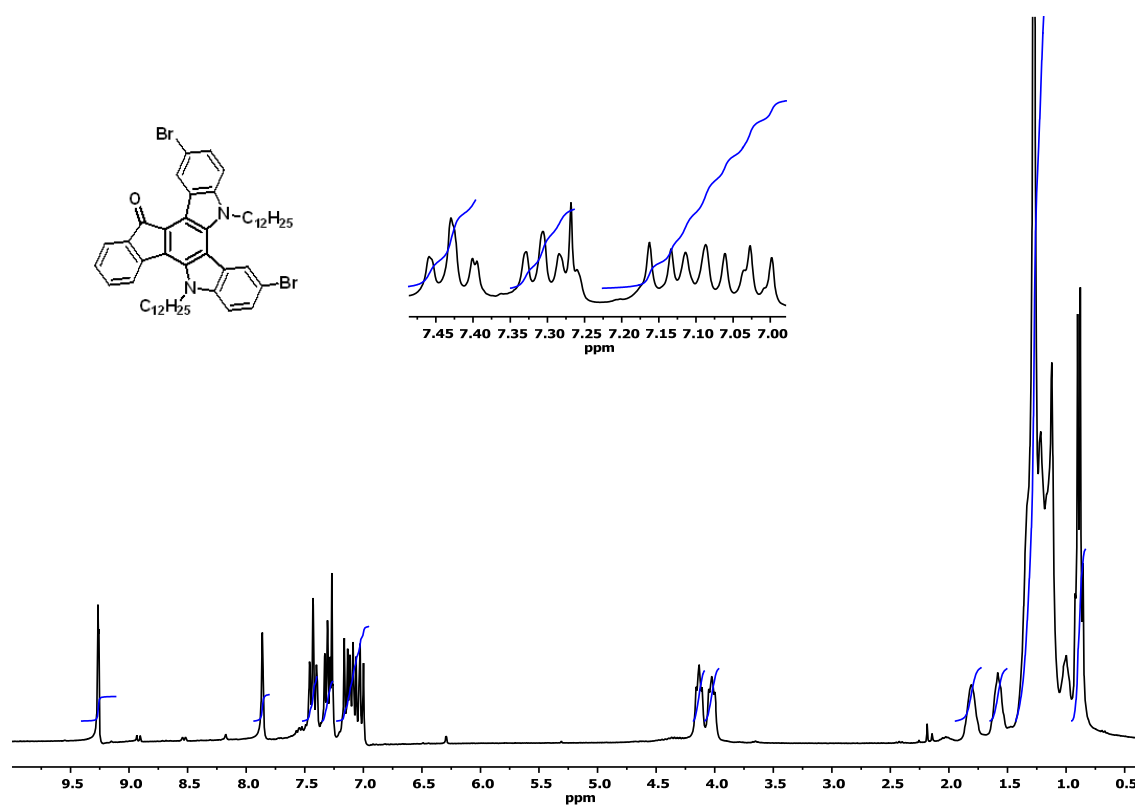
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **90**:



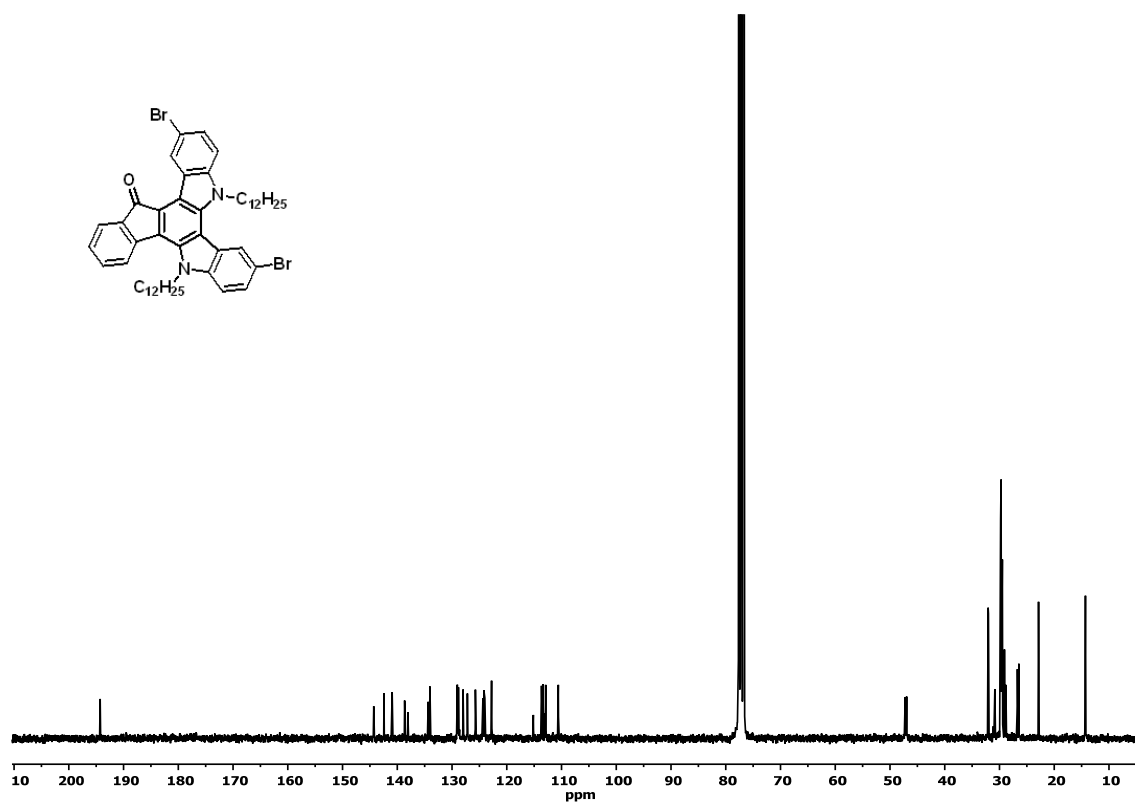
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **90**:



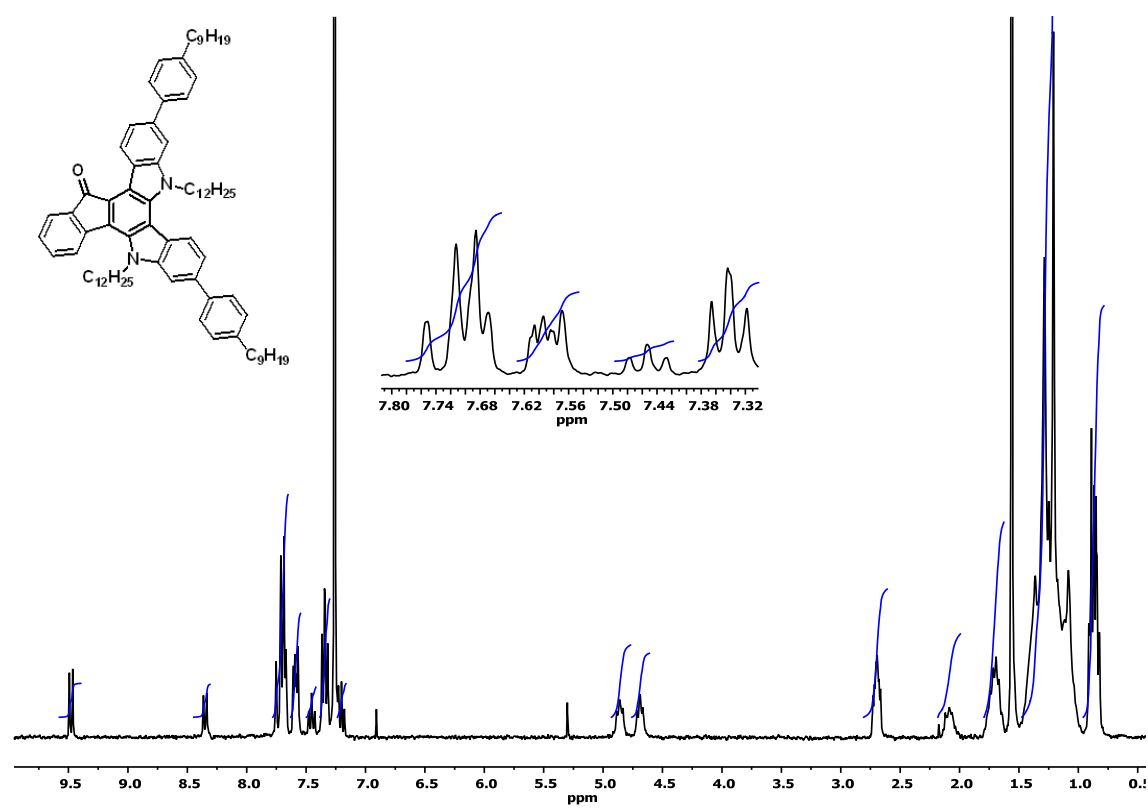
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **91**:



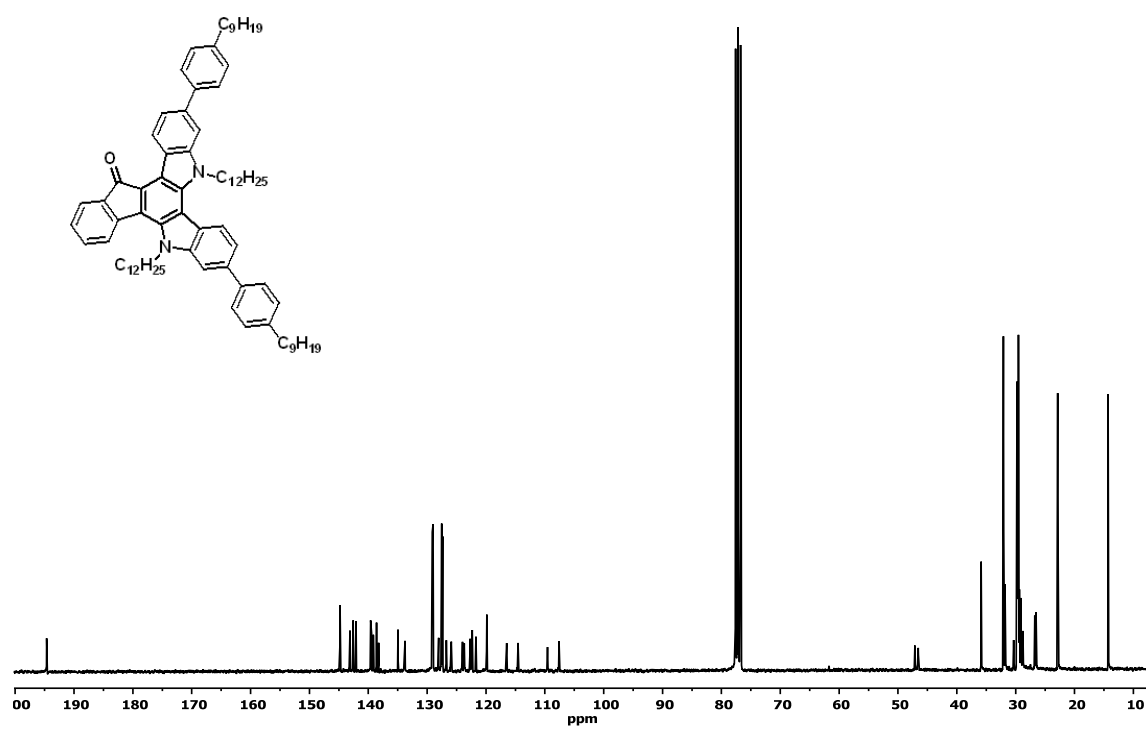
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **91**:



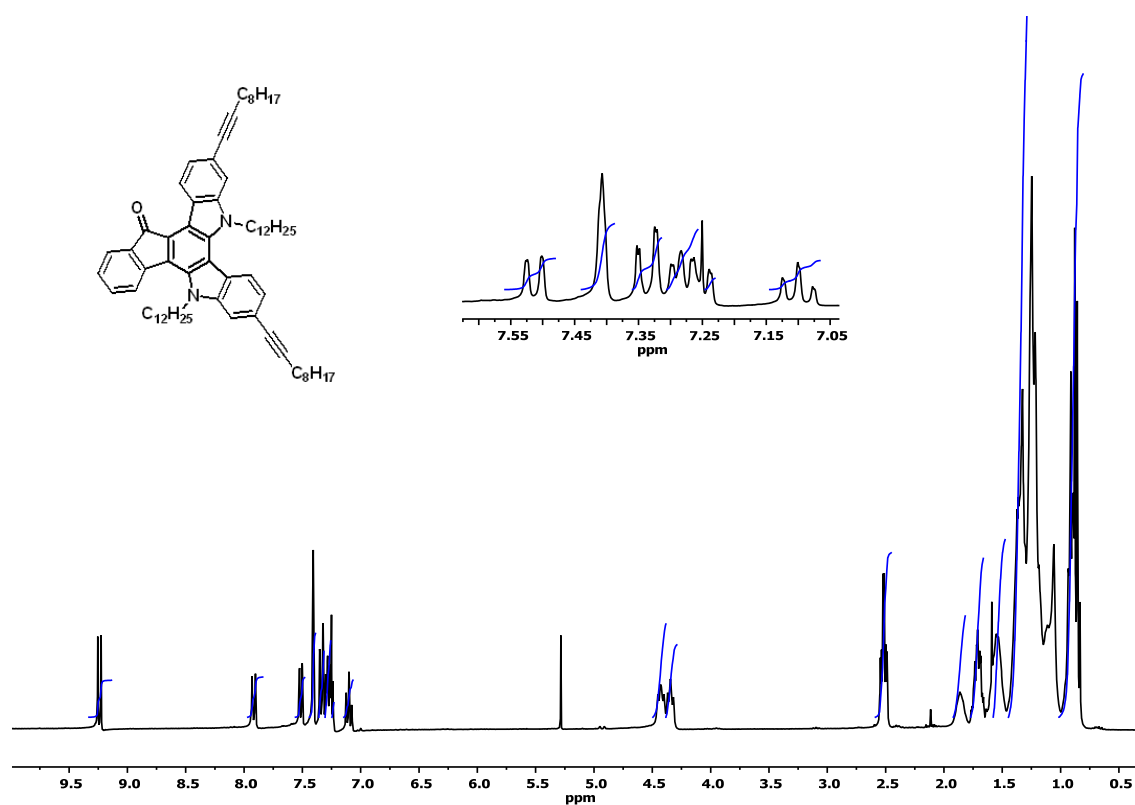
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **92**:



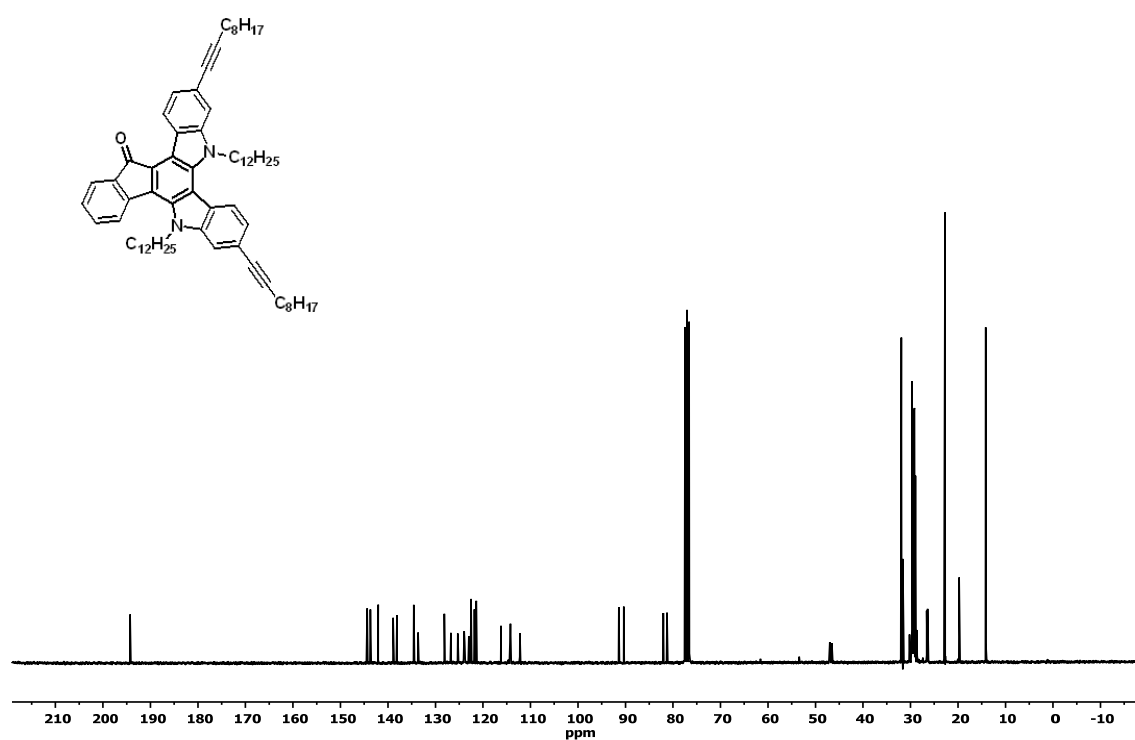
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **92**:



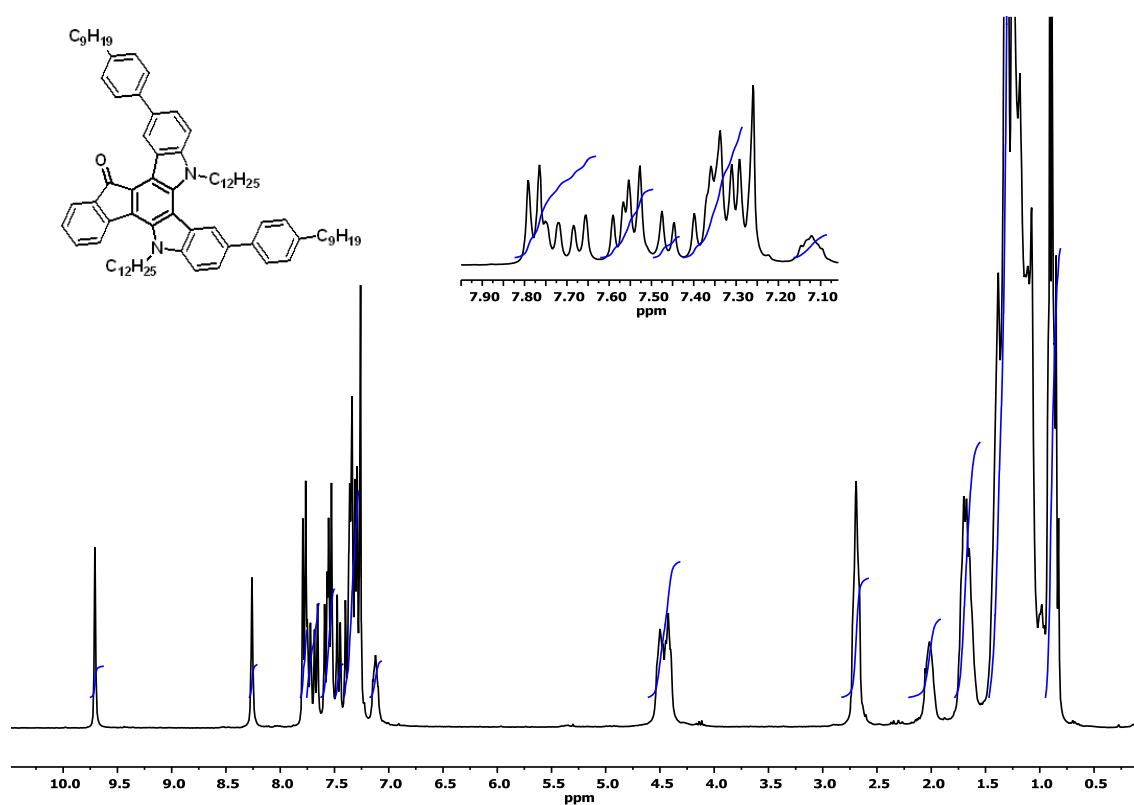
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **93**:



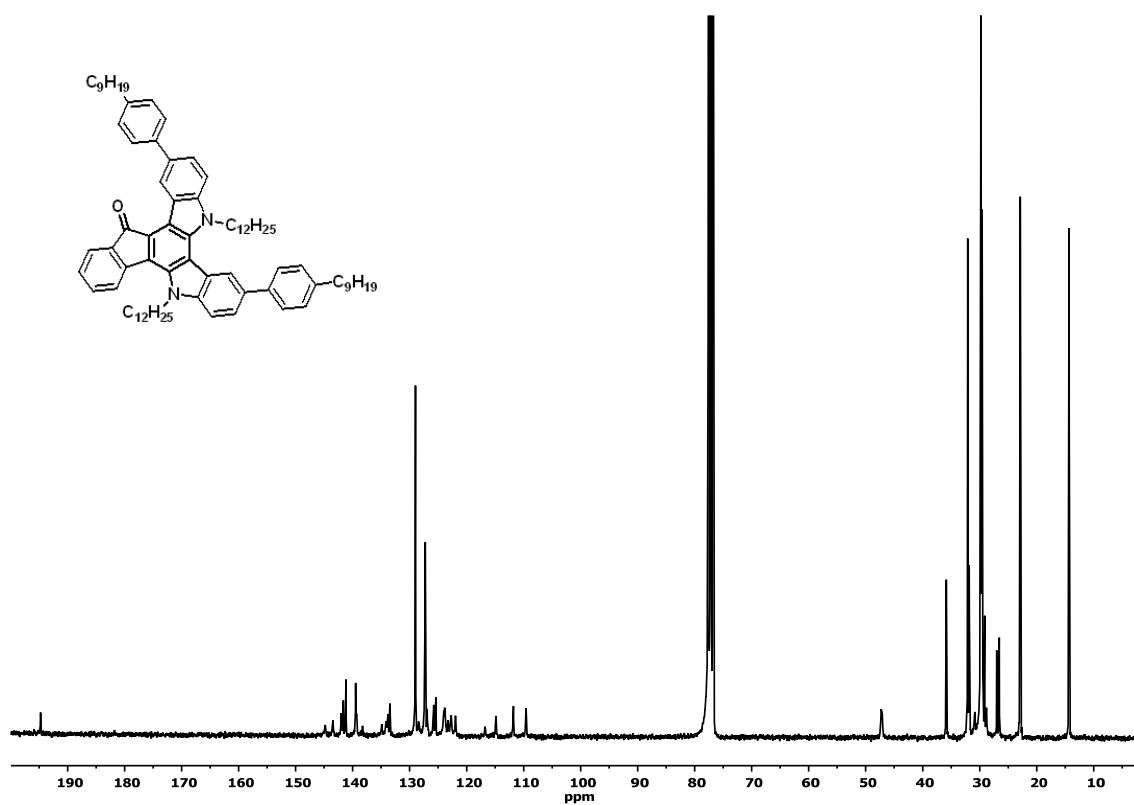
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **93**:



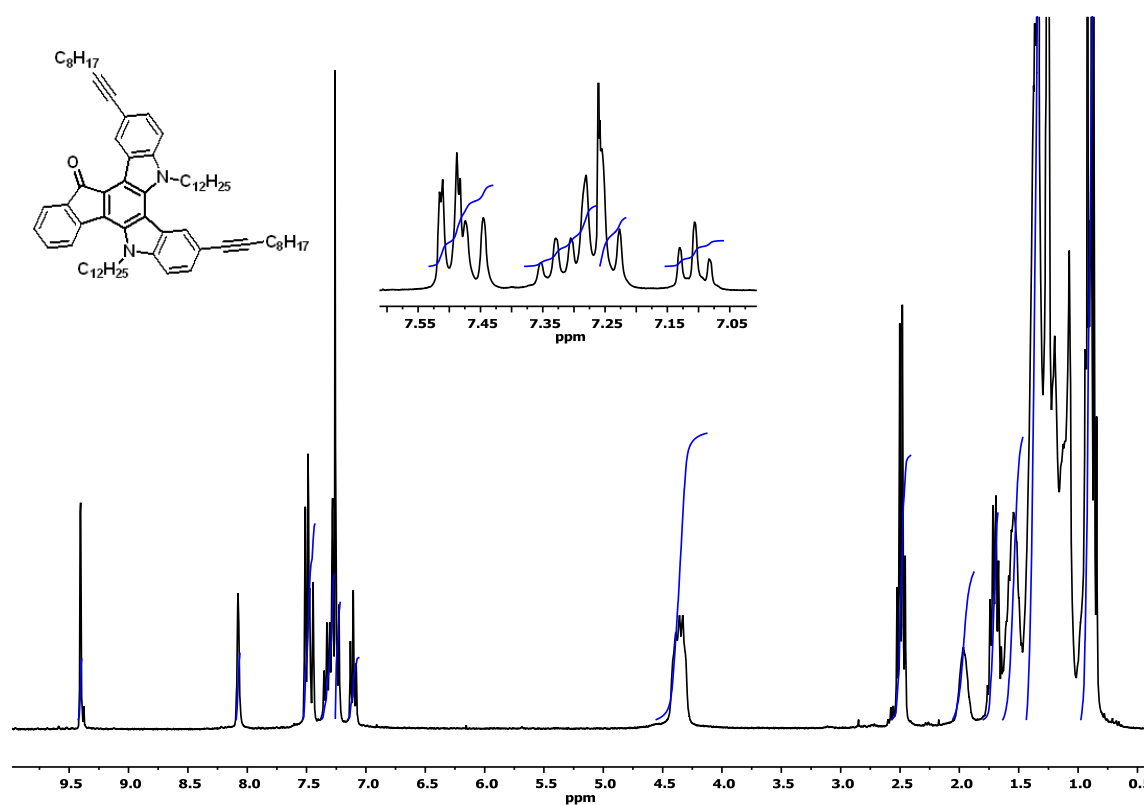
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **94**:



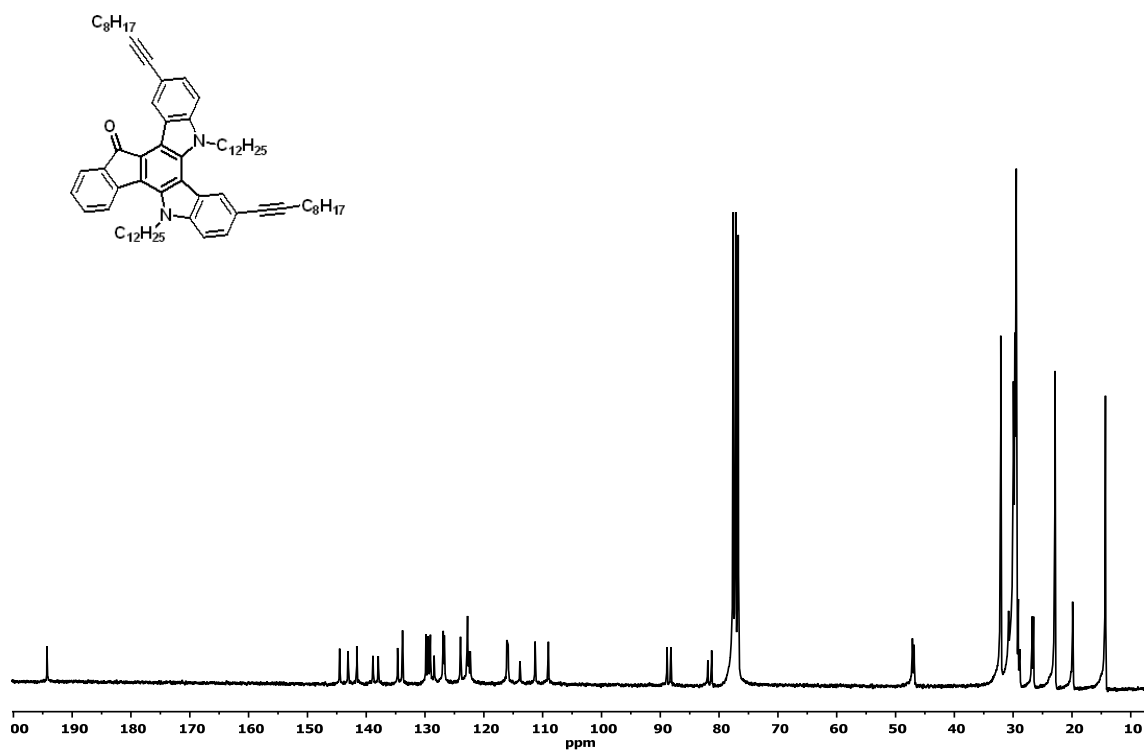
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **94**:



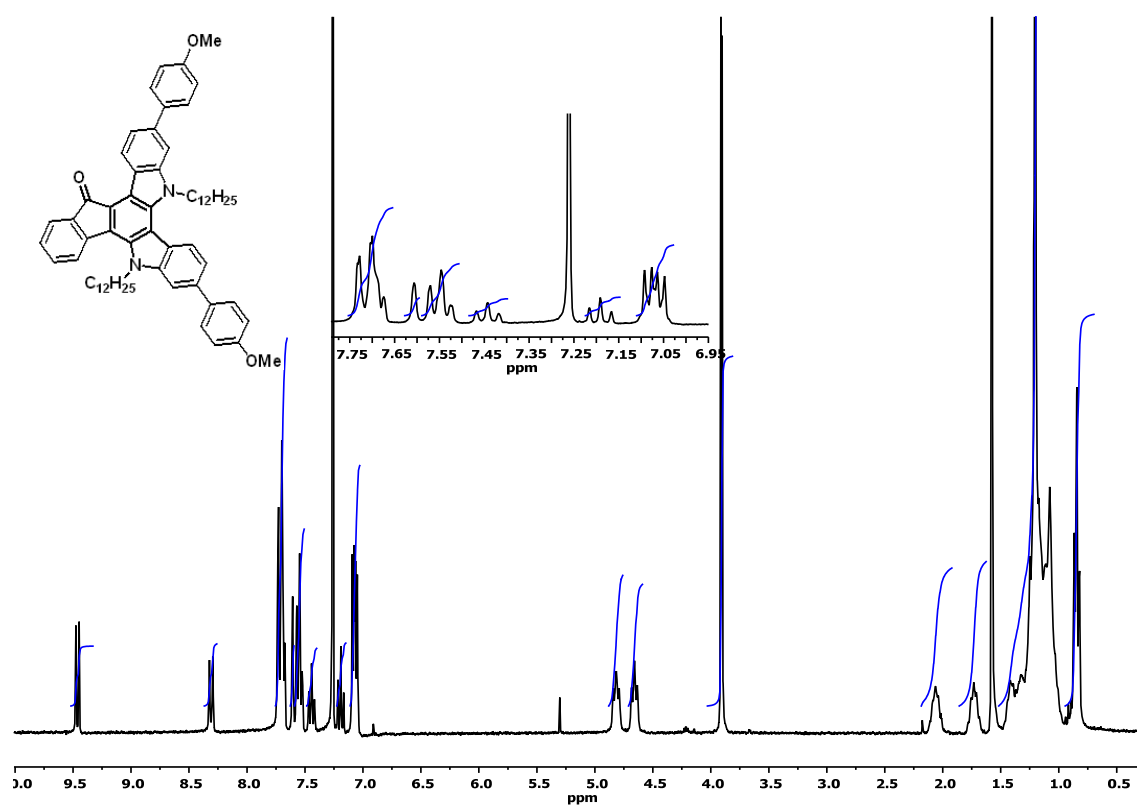
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **95**:



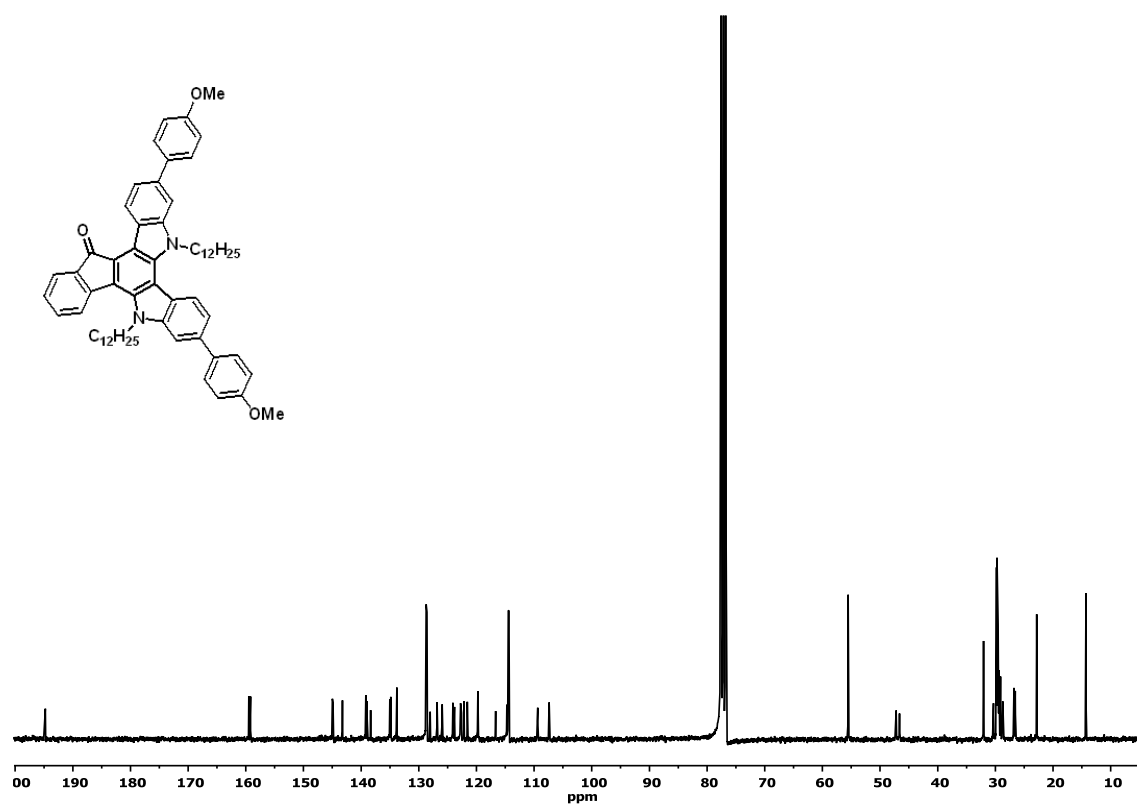
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **95**:



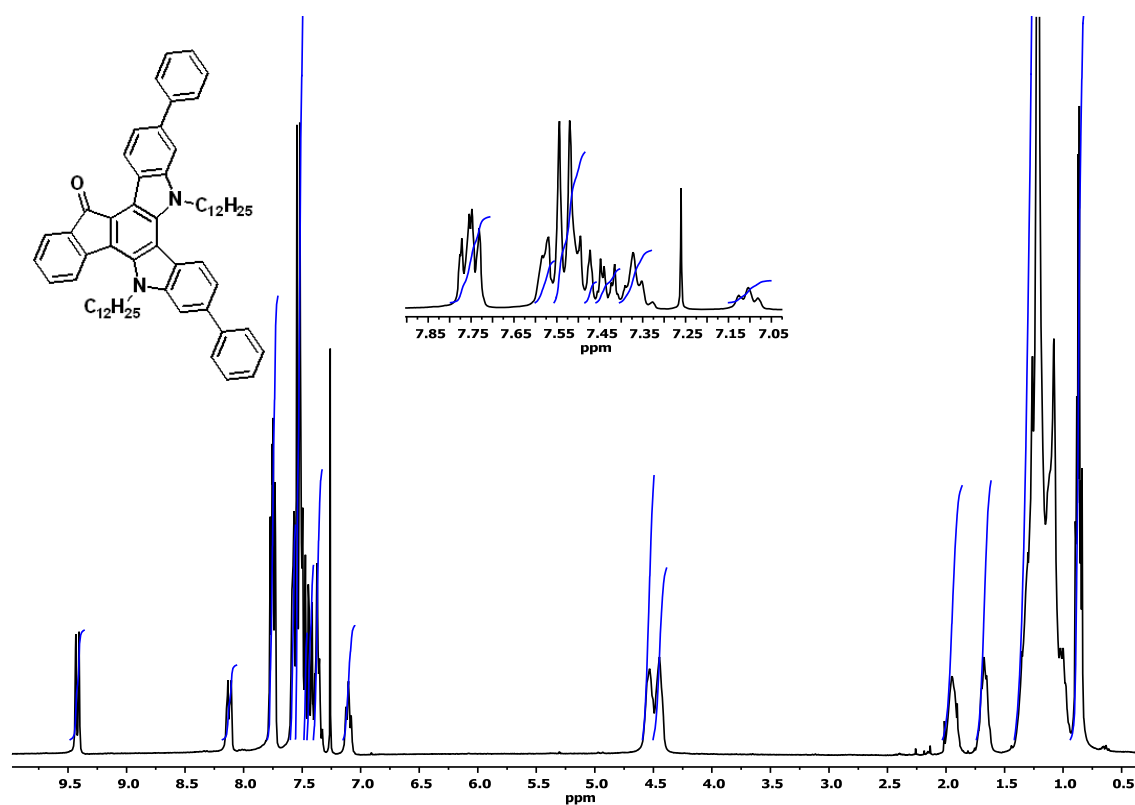
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **96**:



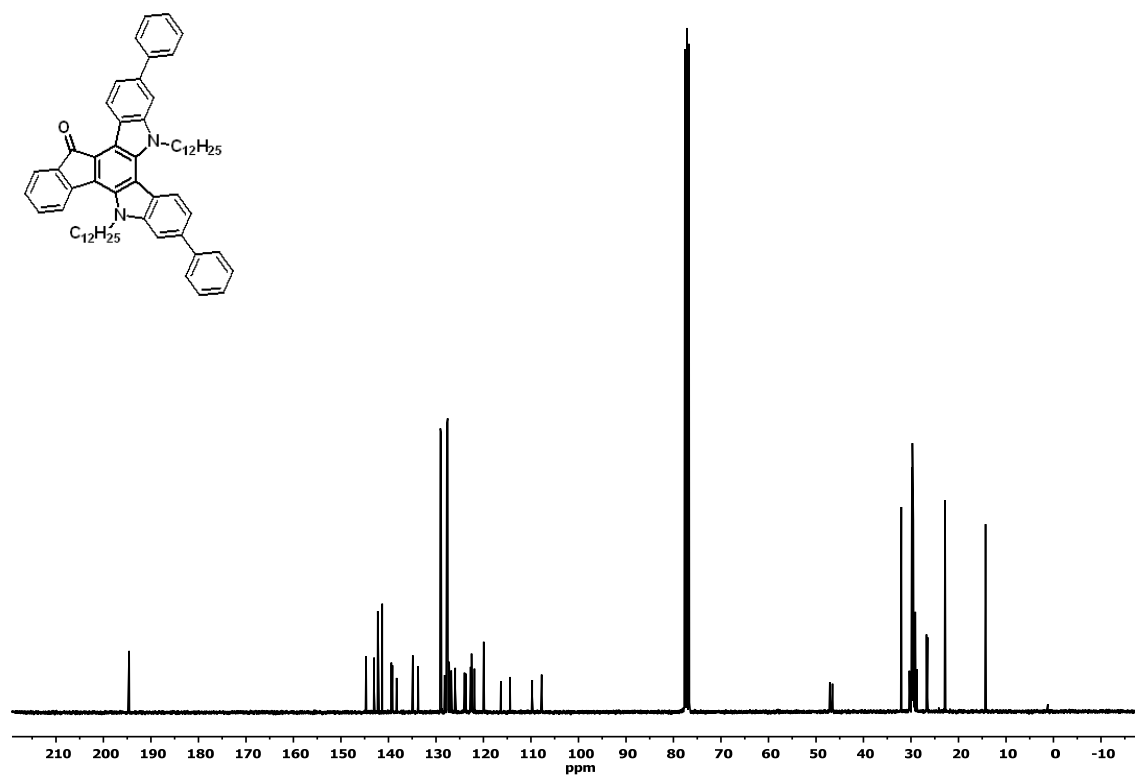
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **96**:



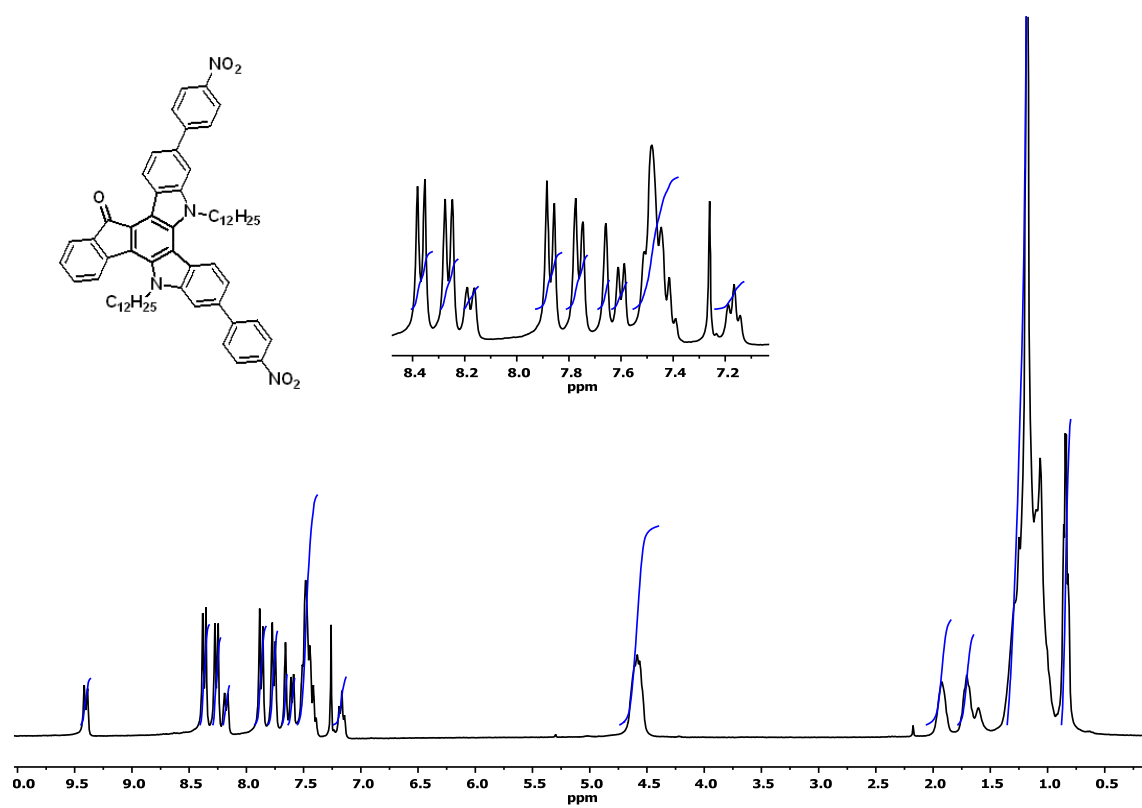
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 97:



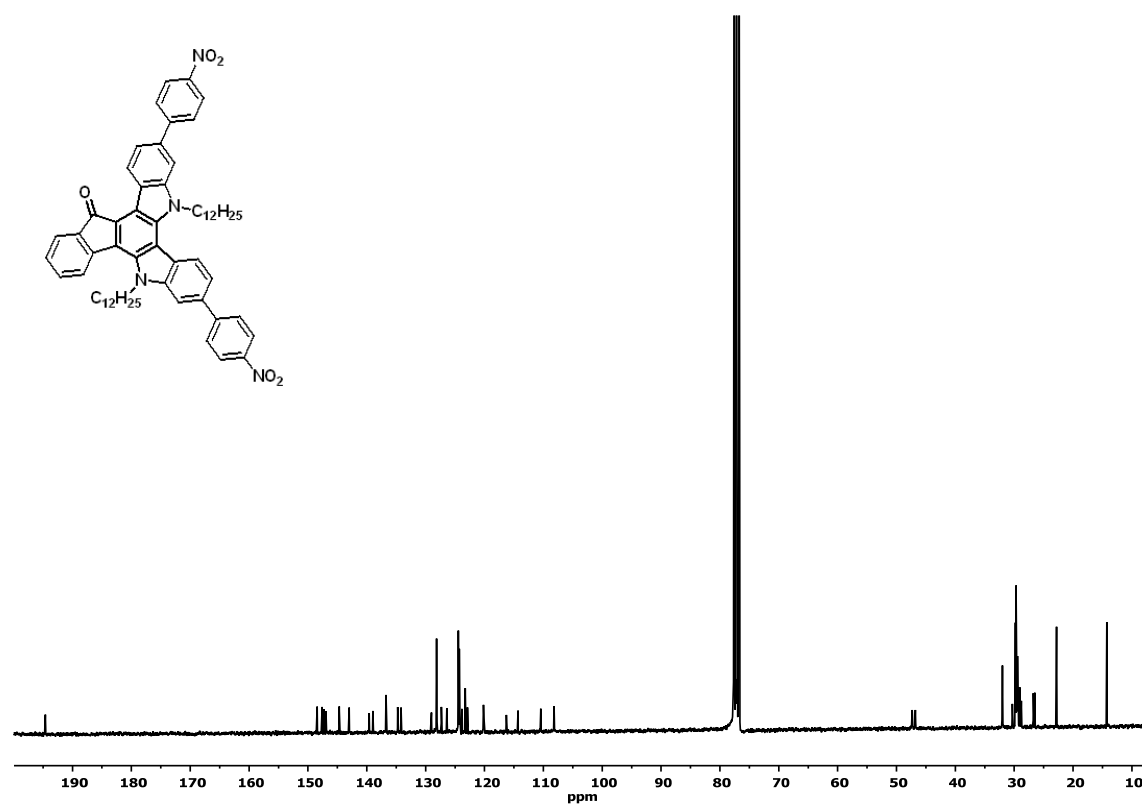
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) 97:



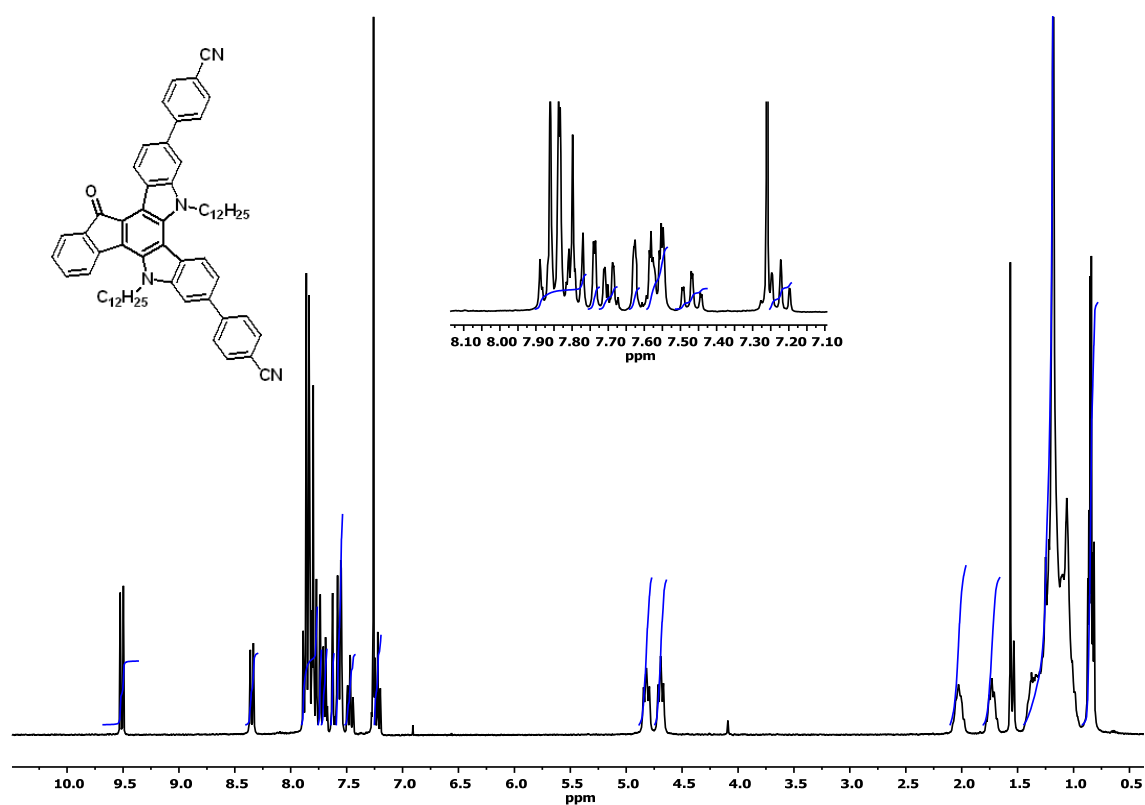
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **98**:



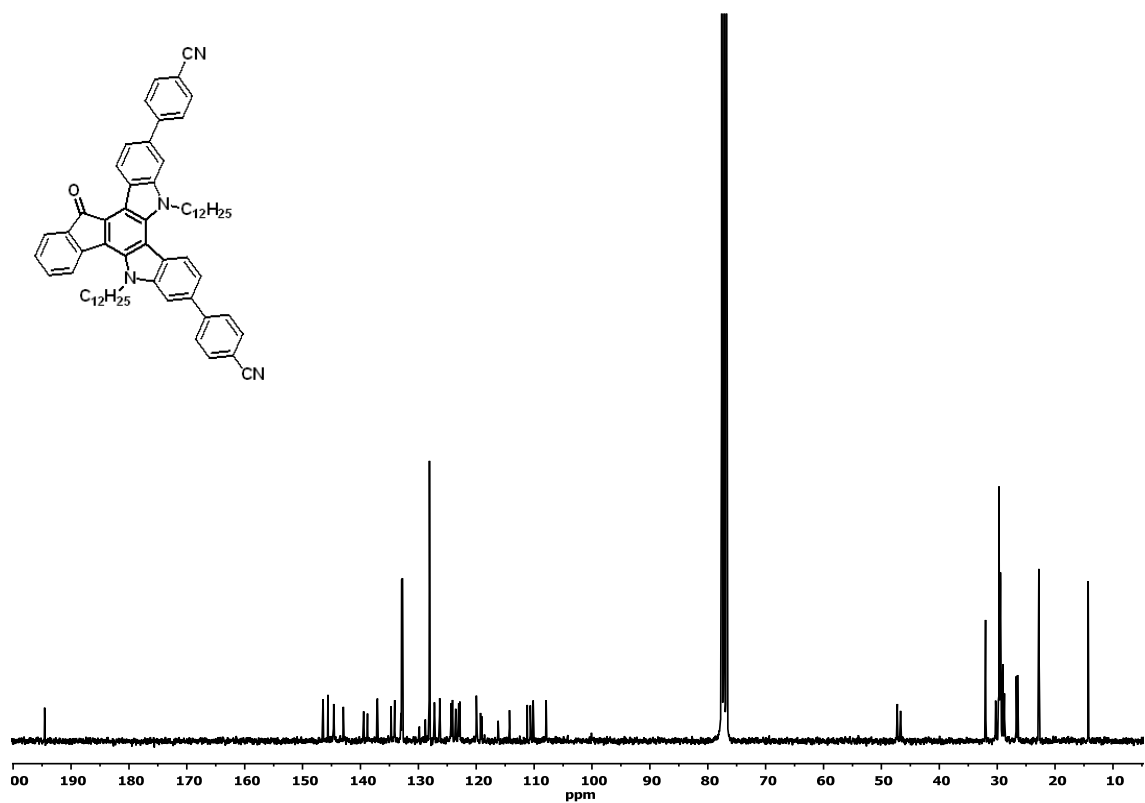
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **98**:



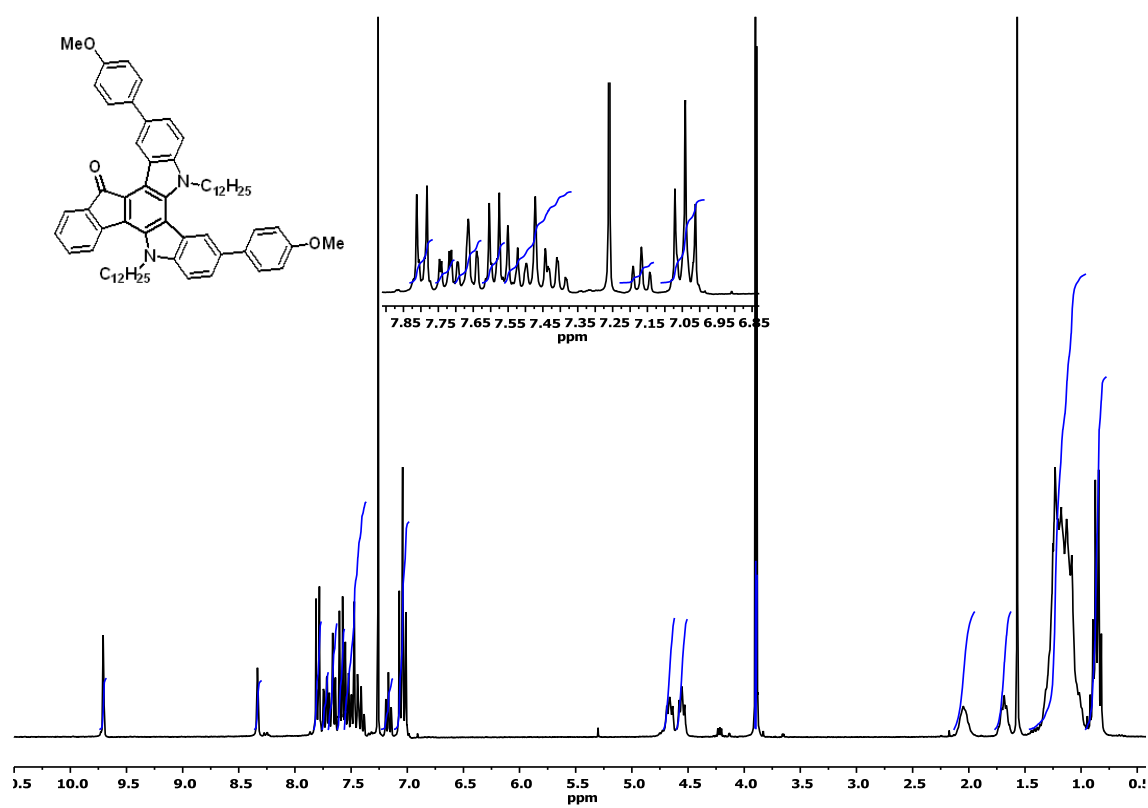
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **99**:



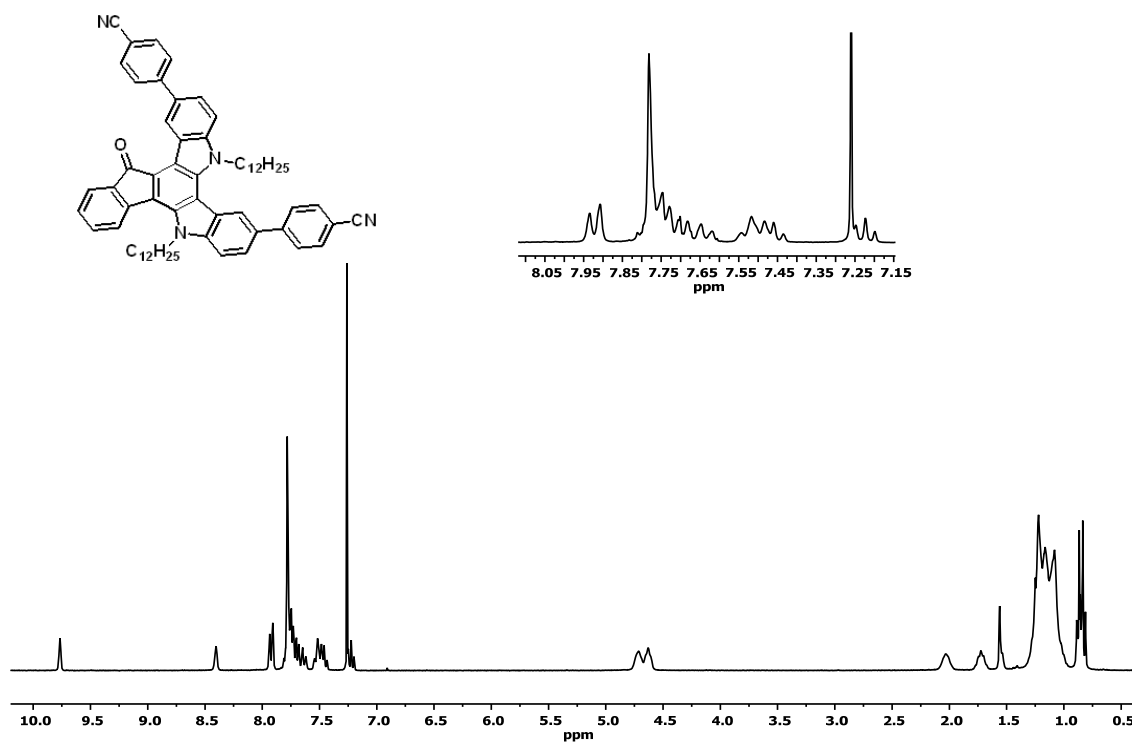
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **99**:



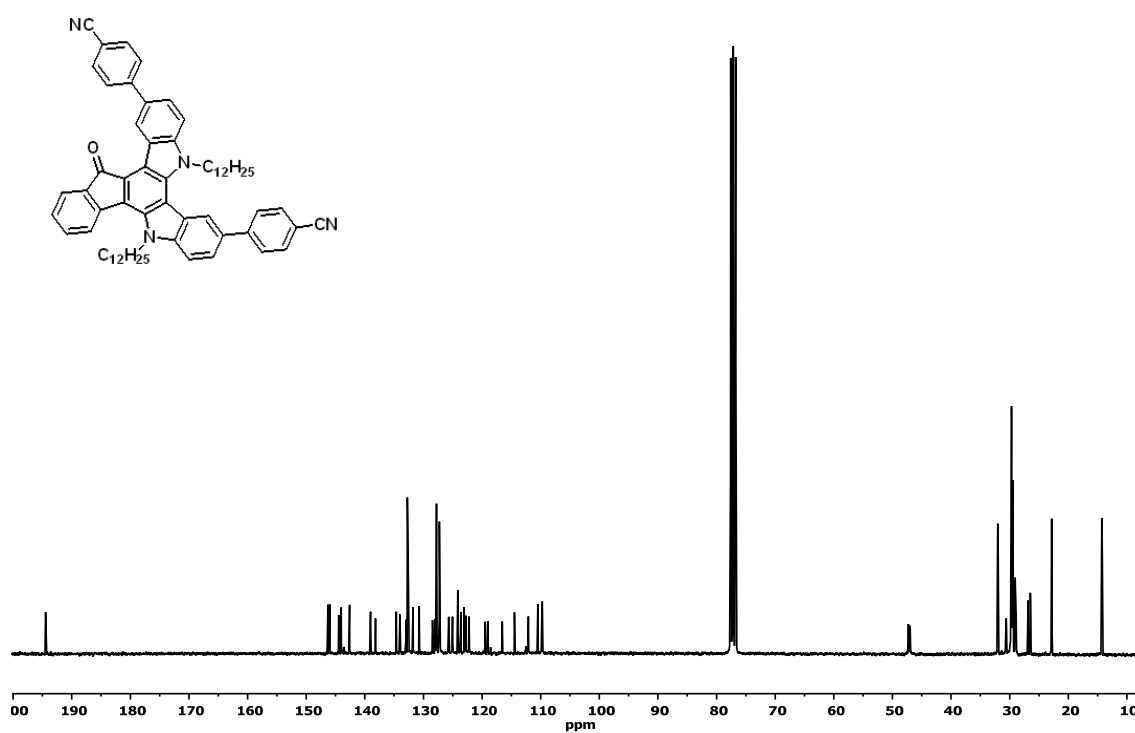
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **100**:



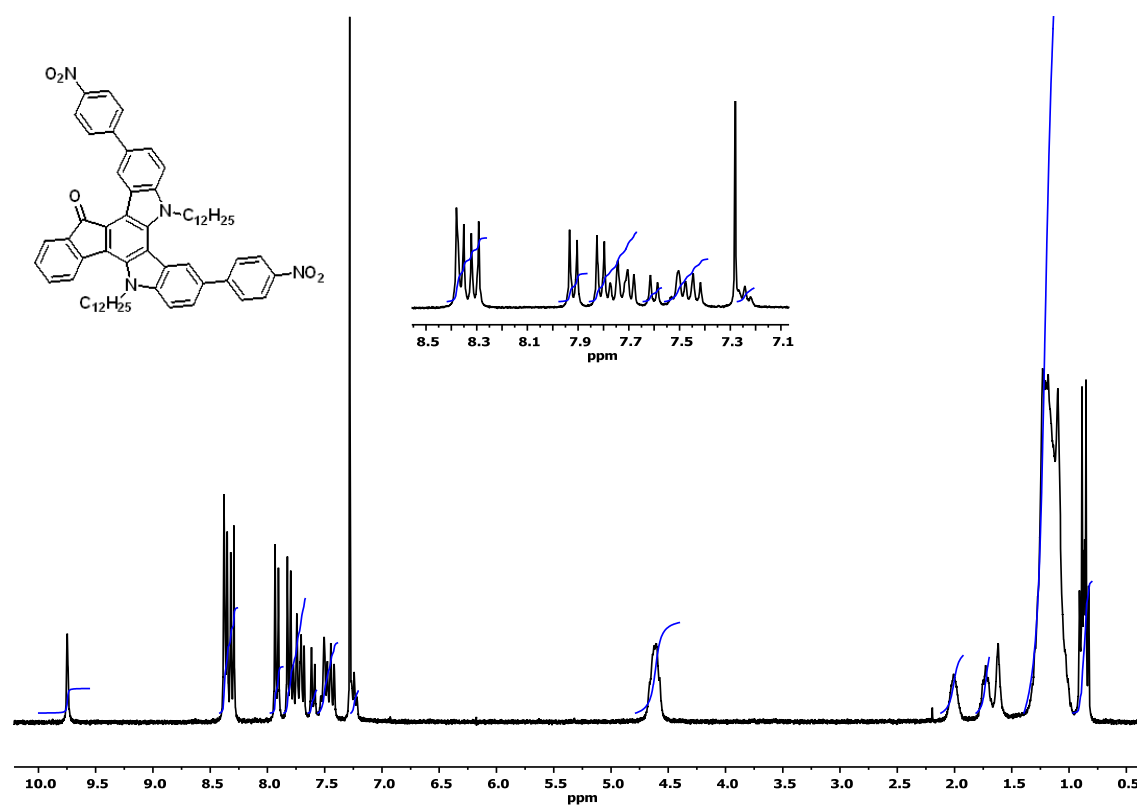
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **102**:



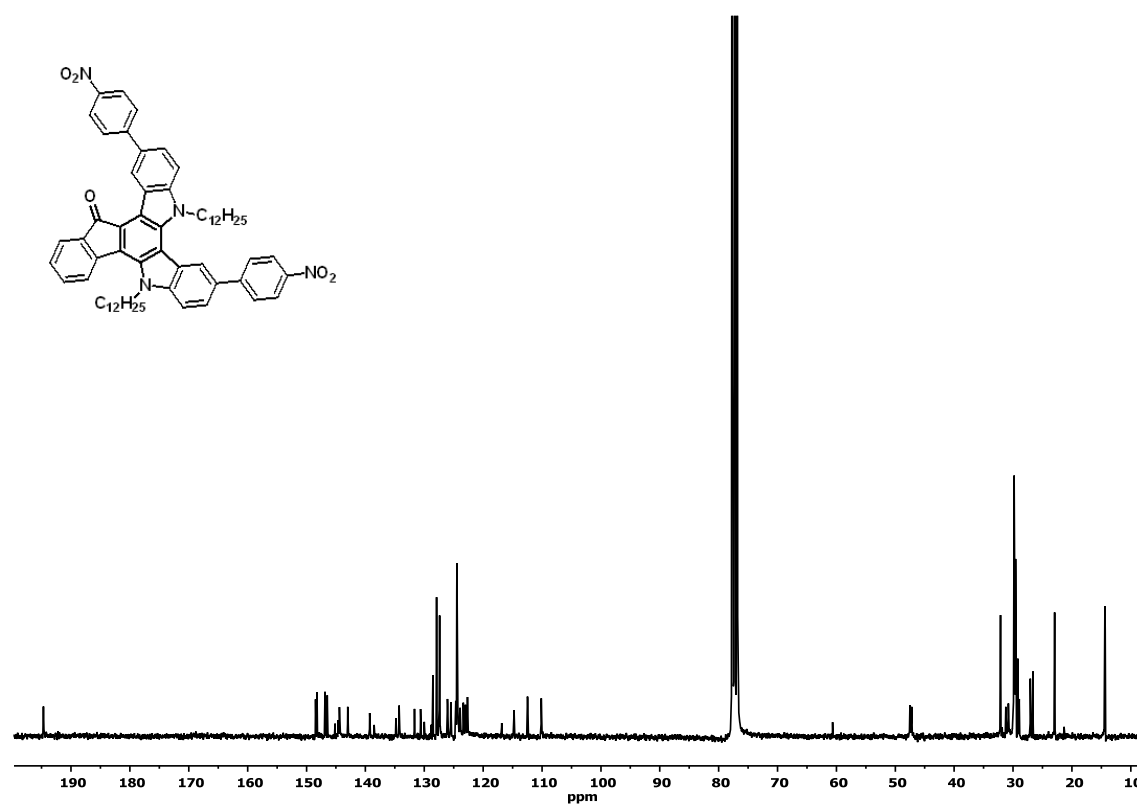
^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **102**:



^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **103**:



^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) **103**:



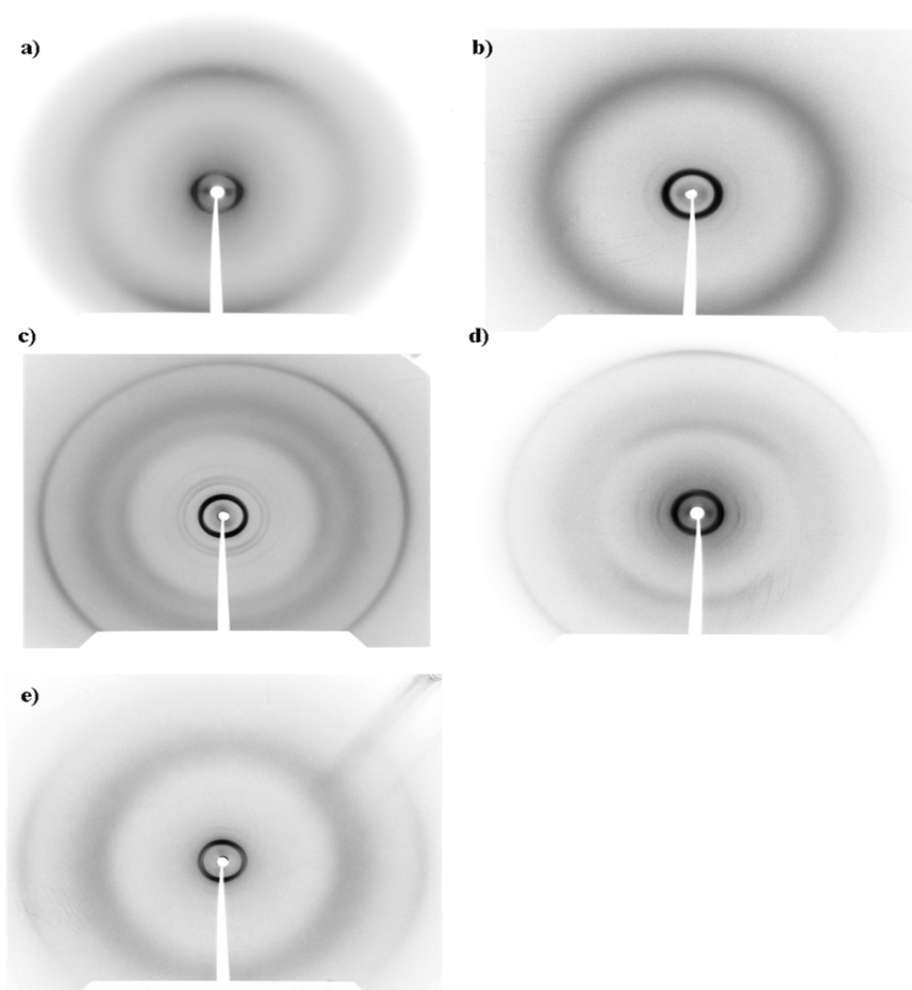
A.2. Diagramas de rayos X y datos de DRX de las fases cristal líquido.¹¹¹

Figura A.2.1 Patrones de rayos X de la mesofase columnar hexagonal de los derivados a) **58** registrado a 90 °C en una muestra alineada, b) **59** registrada a temperatura ambiente, c) **62** registrada a temperatura ambiente, d) **62** registrado a 170 °C y e) **63** registrado a temperatura ambiente.

¹¹¹ Indexación de los patrones de DRX utilizando el programa LCDiXRay. Las indexaciones aportadas son una de las soluciones posibles, reflejándose en esta memoria las más probables.

Tabla A.2.1. Datos de DRX de las fases cristal líquido de los derivados 60-65.

Compuesto	Temperatura (°C)	Mesofase	hkl	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	Constante (Å)
58	25 ^{a,c}	Col _{ho}	100	25,7	25,56	$a = 29,4$
			110	14,6	14,7	
				4,5 ^b		
	90 ^c	Col _{ho}		4,4		$c = 4,4$
			100	26,9	26,85	$a = 31,0$
			110	15,5		
59	25 ^a	Col _{ho}		4,6 ^b		
				4,4		$c = 4,4$
			100	23,5	23,0	$a = 26,6$
	81		110	13,0	13,3	
				4,4 ^b		
				4,4		$c = 4,4$
60	25 ^a	Col _r	100	24,7	24,9	$a = 28,8$
			110	14,6	14,4	
				4,5 ^b		
	25 ^a	Col _r		4,4		$c = 4,4$
			110	22,34		$a = 26,8$
			020	20,52		$b =$
62	25 ^{a,c}	Col _{ho}		4,3 ^b		$c = 4,33$
			100	26,0	25,9	$a = 29,95$
			110	15,0	15,0	
			200	13,0	13,0	
			210	9,7	9,8	
				6,5 ^b		
	170	Col _{ho}		4,6 ^b		
				3,46		$c = 3,46$
			100	26,0	26,0	$a = 30,1$
			110	15,0	15,0	
			200	13,2	13,0	
			210	9,75	9,8	
63	25 ^{a,c}	Col _{ho}		6,5 ^b		
				4,6 ^b		
				3,46		$c = 3,46$
	105	Col _{ho}	100	27,4	27,3	$a = 31,5$
			110	15,7	15,75	
				4,75 ^b		
				3,30		$c = 3,30$
			100	27,1	27,15	$a = 31,35$
			110	15,7	15,7	
				4,75 ^b		
				3,38 ^d		$c = 3,38$

^a Datos obtenidos después de calentar la muestra a 94 °C (58 y 59), 140 °C (62), 175 °C (62) y 105°C (63) y enfriada hasta temperatura ambiente. ^b Máximo difuso. ^c Muestra parcialmente alineada. ^d Máximo débil.

Tabla A.2.2. Datos de DRX de las fases cristal líquido de los derivados **79** y **80**.

Compuesto	Temperatura (°C)	Mesofase	hkl	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	Constante (Å)
79	150 ^c	Col _h	100	23,29	23,29	<i>a</i> = 26,8
			110	13,42	13,44	
			200	11,59	11,64	
80	108 ^{a,b}	Col _h	100	21,01	21,01	<i>a</i> = 24,3
				4,18 ^b		

^a Datos obtenidos después de calentar la muestra a 150 °C (**79**) y 108 °C (**80**) durante 1 h y congelada a -18 °C. ^b Máximo difuso.

Tabla A.2.3. Datos de DRX de las fases cristal líquido de los derivados **98**, **99**, **102** y **103**.

Compuesto	Temperatura (°C)	Mesofase	hkl	d _{obs} (Å)	d _{calc} (Å)	Constante (Å)
98	125 ^a	Col _r	110	20,71	20,72	<i>a</i> = 23,46
			200	22,06	22,06	<i>b</i> = 44,13
				3,81		<i>c</i> = 3,81
99	130 ^a	Col _r	010	39,22	33,22	<i>a</i> = 19,70
			100	19,70	19,70	<i>b</i> = 39,22
				3,80		<i>c</i> = 3,80
102	25 ^b	Col _h	100	17,27	17,27	<i>a</i> = 19,95
			110	10,05	9,97	
			200	8,74	8,64	
	103 ^a	Col _{ho}	100	17,27	17,27	<i>a</i> = 19,95
			110	10,05	9,97	
			200	8,74	8,64	
				3,78		
						<i>c</i> = 3,78
103	120 ^a	Col _h	100	16,84	16,99	<i>a</i> = 19,62
			110	9,81	9,81	
			200	8,52	8,50	

^a Datos obtenidos después de calentar la muestra a 125 °C (**98**), 130 °C (**99**), 103 °C (**102**) y 120 °C (**103**) durante 1 h y congelada a -18 °C. ^b Datos obtenidos a temperatura ambiente.

A.3. Datos cristalográficos seleccionados.**Tabla A.3.1.** Datos cristalográficos seleccionados de los derivados **66-69**.

Parámetros	66	67	68	69
Fórmula	C₄₈H₆₃N₃	C₄₂H₅₁N₃	C₃₆H₃₉N₃	C₂₇H₂₁N₃
Sistema Cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico	Hexagonal
Grupo Espacial	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>	<i>R</i> -3
a (Å)	12,181 (2)	15,3638 (19)	13,1045 (14)	21,477 (6)
b (Å)	12,617 (3)	26,471 (3)	21,445 (2)	21,477 (6)
c (Å)	14,509 (3)	8,4581 (8)	10,3406 (11)	7,210 (3)
α (°)	70,355 (3)	90,00	90,00	90,00
β (°)	74,237 (3)	94,961 (7)	90,654 (2)	90,00
γ (°)	77,492 (3)	90,00	90,00	120,00
Volumen (Å³)	2001,7 (7)	3427,0 (7)	2905,8 (5)	2879,9 (17)
Z	2	4	4	6
Dx (g.cm⁻³)	1,132	1,159	1,174	1,340
μ (mm⁻¹)	0,065	0,505	0,068	0,080
F(000)	744	1296	1104	1224
GOF F²	0,975	1,044	1,186	1,120
Final	R1: 0,0762	R1: 0,0818	R1: 0,1180	R1: 0,0864
R índices [I>2σ(I)]	wR2: 0,1552	wR2: 0,2316	wR2: 0,1824	wR2: 0,1358
R índices	R1: 0,1450	R1: 0,1173	R1: 0,2602	R1: 0,1308
(Todos los datos)	wR2: 0,1780	wR2: 0,2663	wR2: 0,2282	wR2: 0,1487

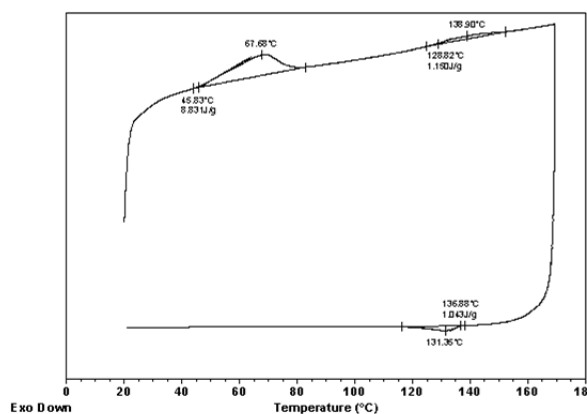
Tabla A.3.2. Datos cristalográficos seleccionados de los derivados **81**, **83**, **84** y **87**.

Parámetros	81	83	84	87
Fórmula	C₃₁H₂₆N₂O₃	C₃₁H₂₄Br₂N₂O₃	C₃₁H₂₄Br₂N₂O₃	C₅₆H₄₀Cl₂N₄O₂
Sistema Cristalino	Monoclínico	Triclínico	Ortorómbico	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 12 ₁ / <i>n</i> 1	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 121 ₁
a (Å)	11,5348 (3)	14,0927 (3)	5,0013 (3)	7,2767 (6)
b (Å)	8,9040 (2)	14,3000 (3)	19,1209 (11)	21,3951 (19)
c (Å)	25,3392 (8)	15,5983 (3)	28,0345 (18)	13,3897 (13)
α (°)	90,00	69,2690 (10)	90,00	90,00
β (°)	102,668 (2)	68,1720 (10)	90,00	92,369 (3)
γ (°)	90,00 (3)	79,0100 (10)	90,00	90,00
Volumen (Å³)	2539,13 (12)	2722,83 (10)	2680,9 (3)	2879,9 (17)
Z	4	4	4	2
Dx (g.cm⁻³)	1,241	1,543	1,567	1,390
μ (mm⁻¹)	0,080	3,013	3,060	0,208
F(000)	1000	1272	1272	908
GOF F²	1,051	1,044	1,094	1,011
Final	R1: 0,0486	R1: 0,0436	R1: 0,0294	R1: 0,0777
R índices [I>2σ]I]	wR2: 0,1346	wR2: 0,1255	wR2: 0,0685	wR2: 0,1455
R índices	R1: 0,0986	R1: 0,0898	R1: 0,0389	R1: 0,3150
(Todos los datos)	wR2: 0,1682	wR2: 0,1644	wR2: 0,0816	wR2: 0,259

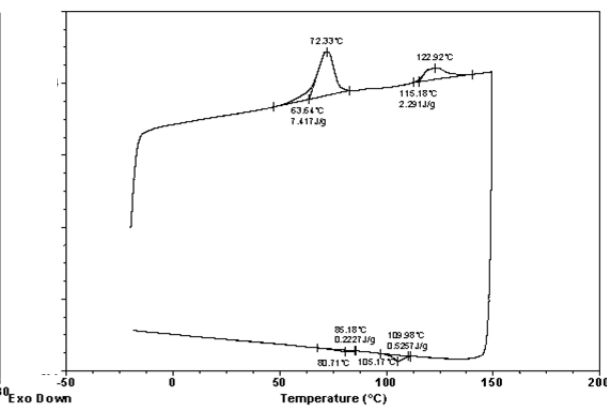
A.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los derivados estudiados.

A.4.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los derivados 59-63.

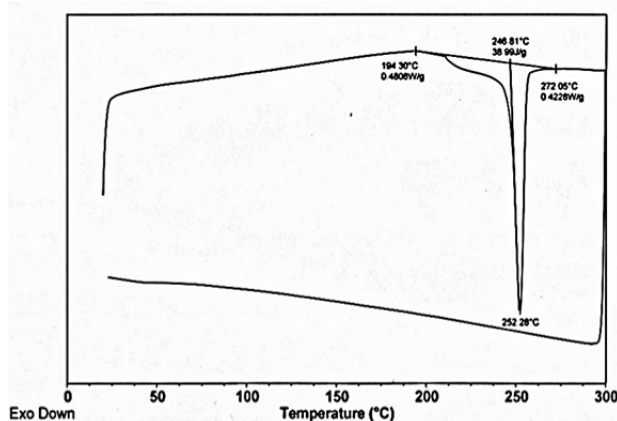
a) Derivado 59



b) Derivado 60



c) Derivado 62



d) Derivado 63

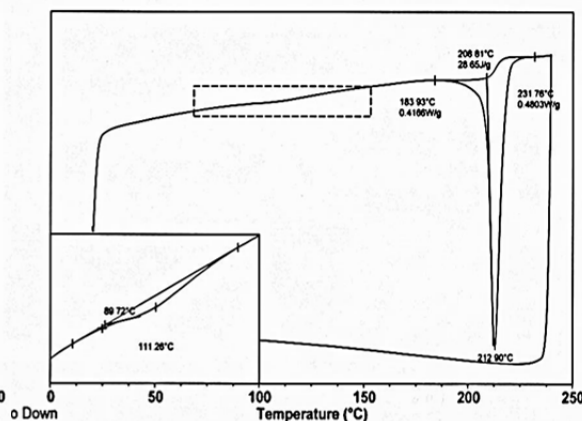
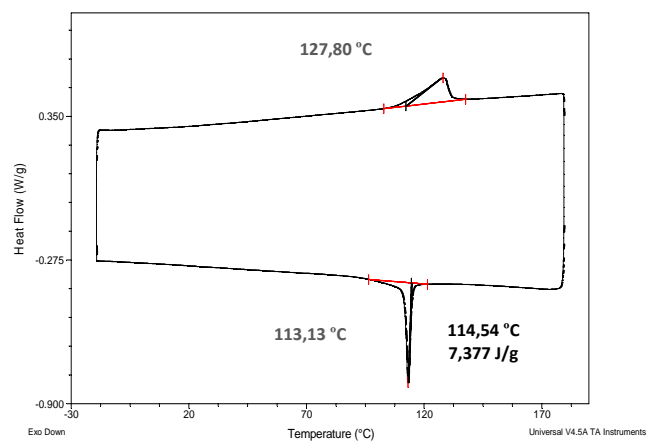


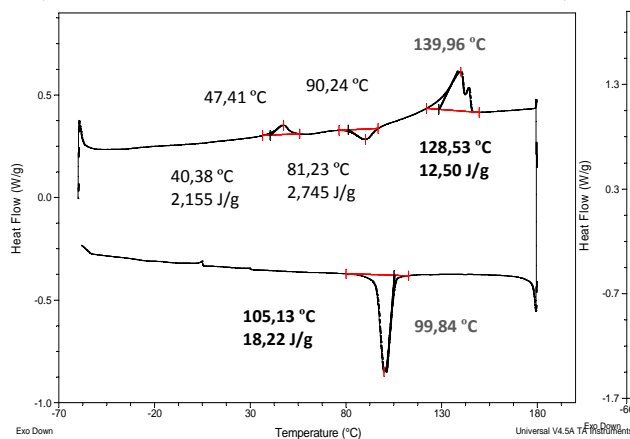
Figura A.4.1. Termogramas de los derivados a) 59, b) 60, c) 62 y d) 63. Se muestra el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. El orden de los barridos de calentamiento y enfriamiento dependerá de la especificación del experimento (Exo Down o Exo Up).

A.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los derivados 70, 79 y 80.

a) Derivado 70



b) Derivado 79



c) Derivado 80

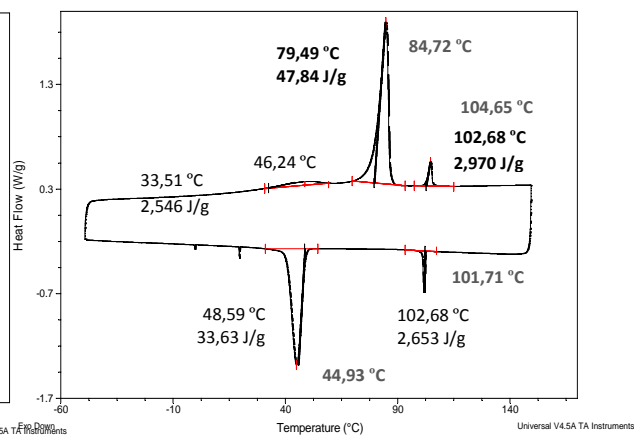
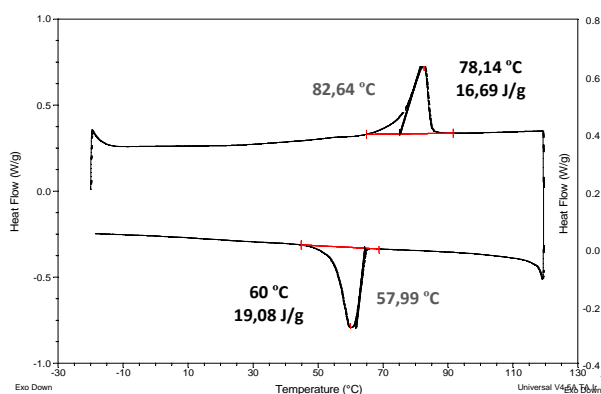


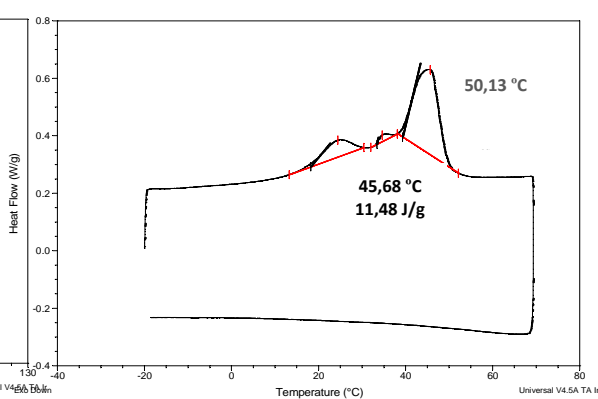
Figura A.4.2. Termogramas de los derivados a) 70, b) 79 y c) 80. Se muestra el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. El orden de los barridos de calentamiento y enfriamiento dependerá de la especificación del experimento (Exo Down o Exo Up).

A.4.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los derivados 92-103.

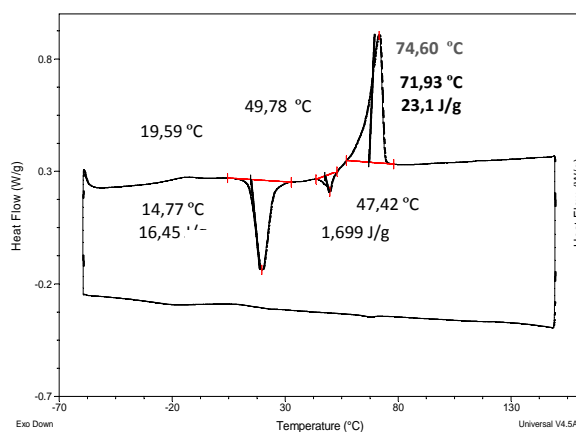
a) Derivado 92



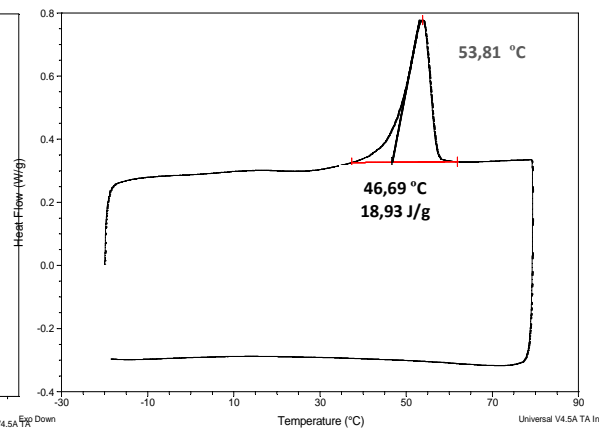
b) Derivado 93



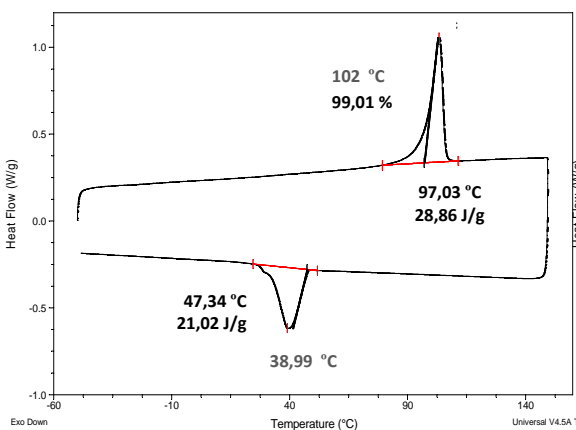
c) Derivado 94



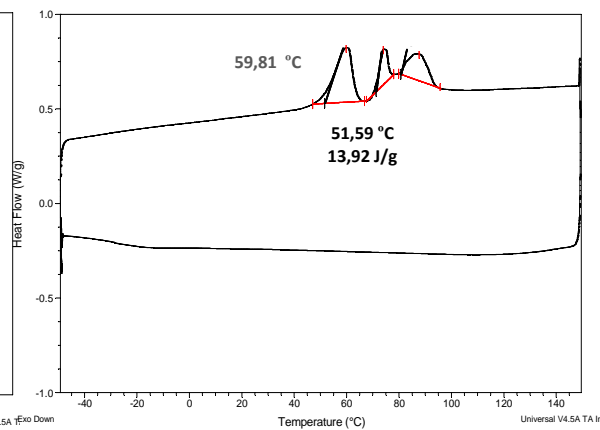
d) Derivado 95



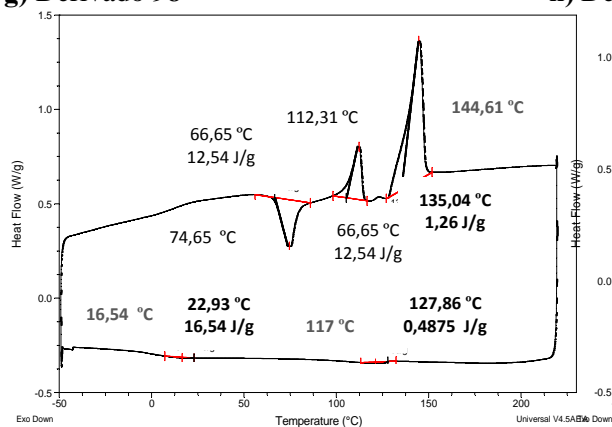
e) Derivado 96



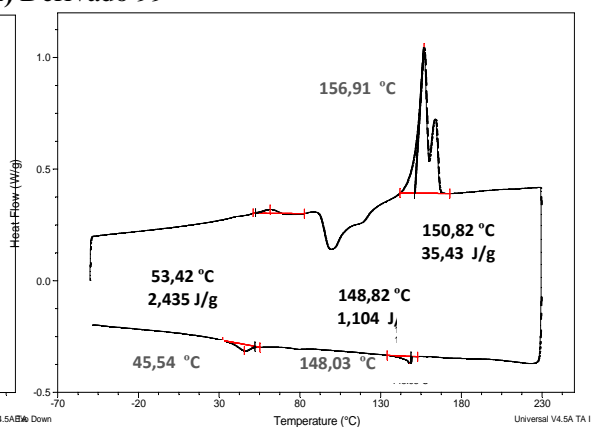
f) Derivado 97



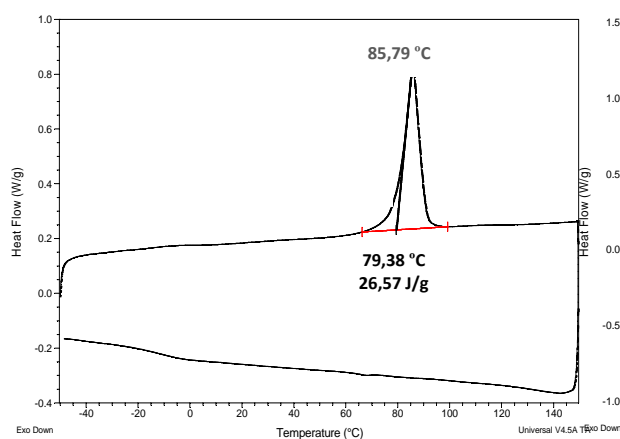
g) Derivado 98



h) Derivado 99



i) Derivado 101



j) Derivado 102

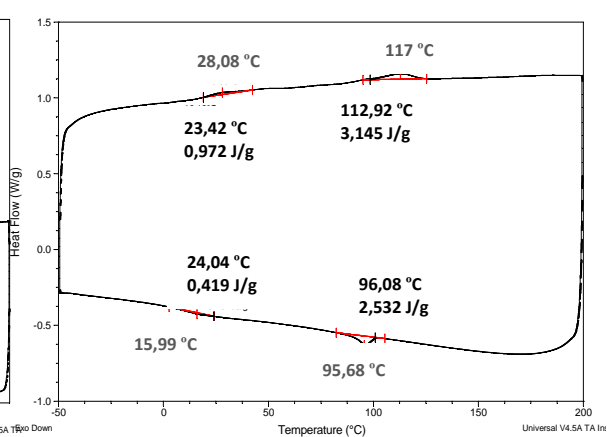
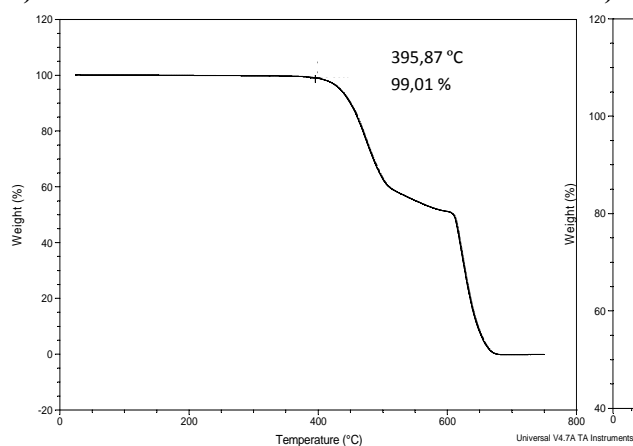


Figura A.4.3. Termogramas de los derivados mostrados. Se muestra el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento. El orden de los barridos de calentamiento y enfriamiento dependerá de la especificación del experimento (Exo Down o Exo Up).

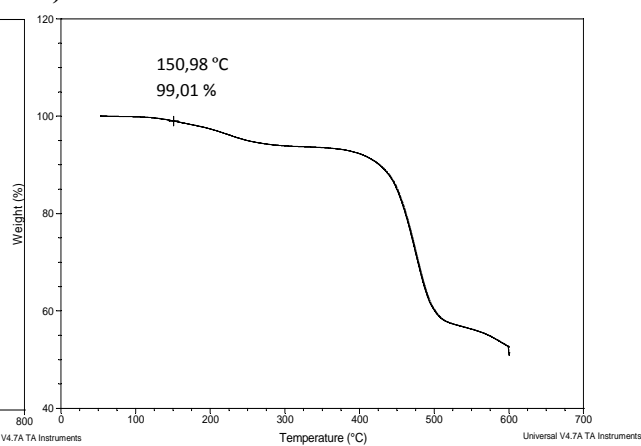
A.5. Análisis termogravimétrico de los derivados estudiados.

A.5.1. Análisis termogravimétrico (TGA) de los derivados **59**, **62** y **63**.

a) Derivado **59**



b) Derivado **62**



c) Derivado **63**

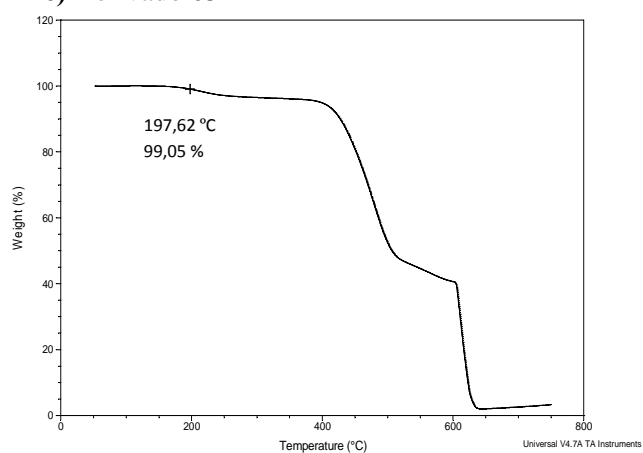
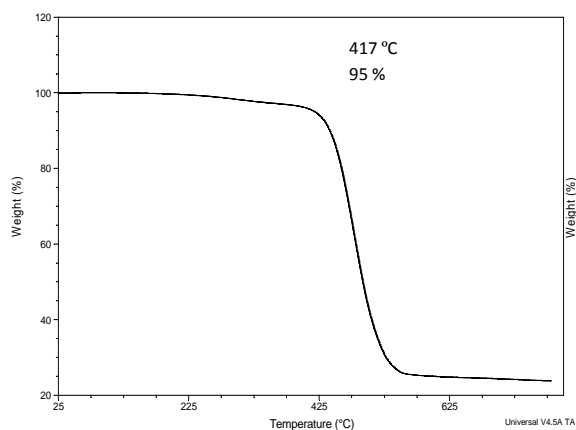
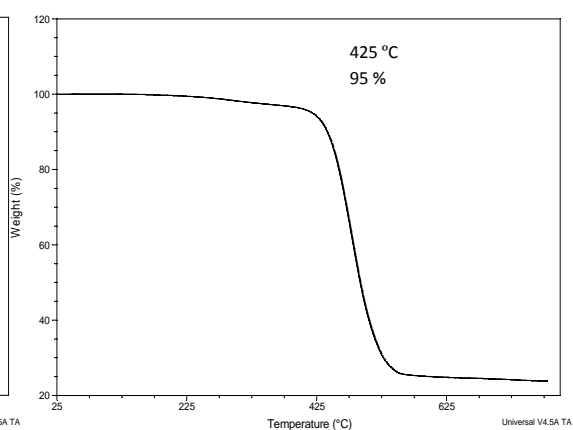
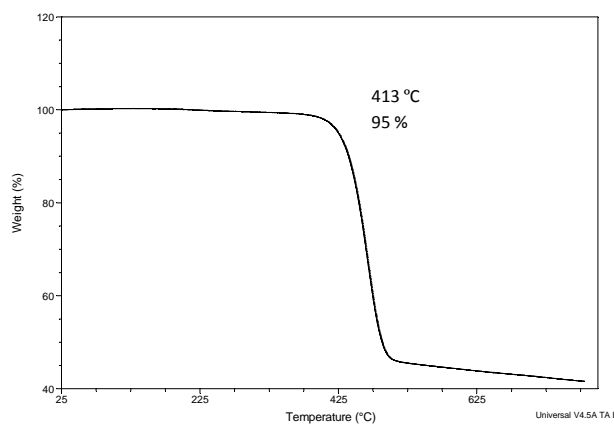
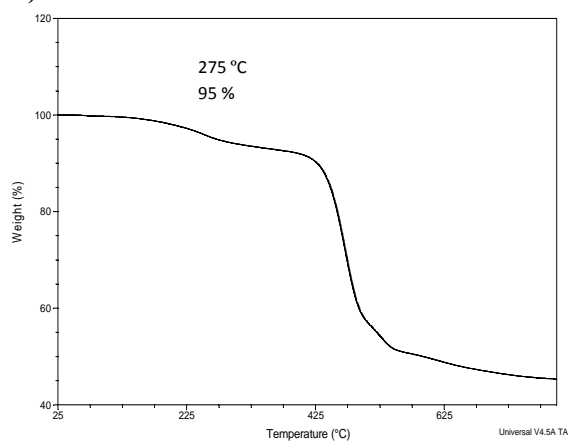
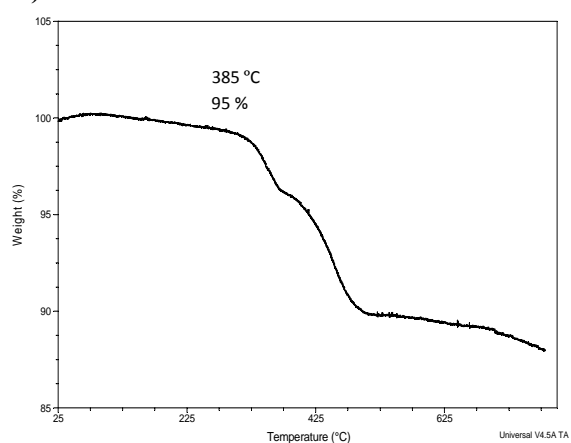
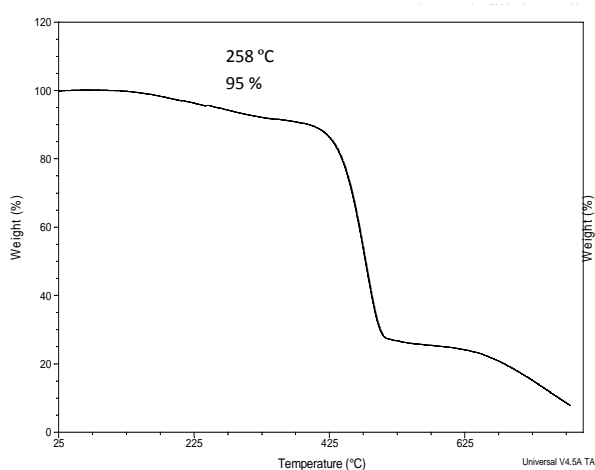


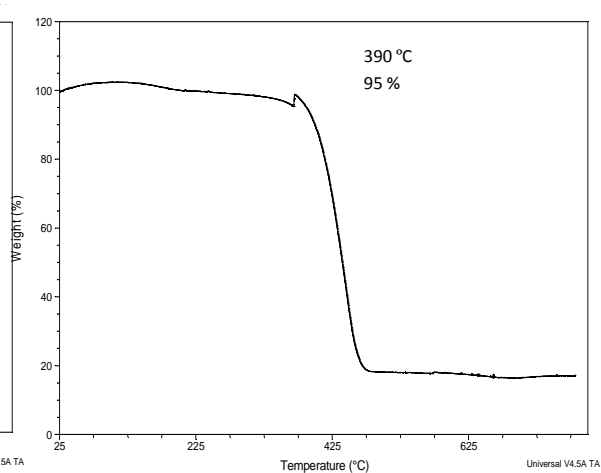
Figura A.5.1 Análisis termogravimétrico de los derivados a) **59**, b) **62** y c) **63**. Se muestran las pérdidas de masa que se producen por efecto de la temperatura.

A.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de los derivados 92-103.**a) Derivado 92****b) Derivado 96****c) Derivado 97****d) Derivado 98****e) Derivado 99**

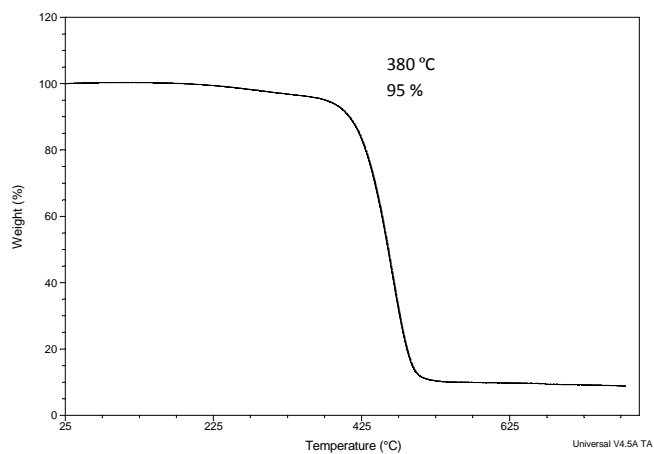
f) Derivado 94



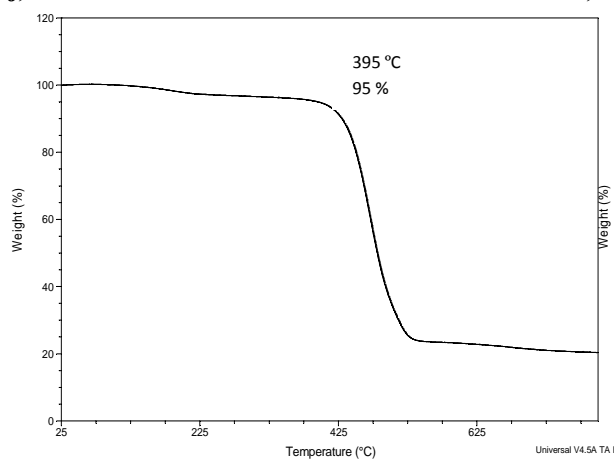
g) Derivado 100



i) Derivado 101



j) Derivado 102



k) Derivado 103

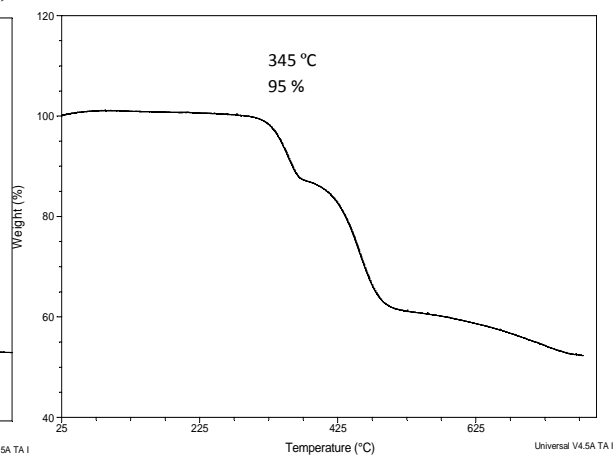


Figura A.5.2 Análisis termogravimétrico de los derivados mostrados. Se muestran las pérdidas de masa que se producen por efecto de la temperatura.